



# Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques : de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents

Stephanie Labouille Essafi

## ► To cite this version:

Stephanie Labouille Essafi. Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques : de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents. Chimie. Ecole Polytechnique, 2012. Français. NNT : . tel-01251520

**HAL Id: tel-01251520**

**<https://theses.hal.science/tel-01251520>**

Submitted on 6 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## THESE

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

**Spécialité CHIMIE**

par

**Stéphanie LABOUILLE**

### **Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques : de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents**

Thèse soutenue le 23 novembre 2012 devant la commission d'examen

<b>Rinaldo Poli</b>	Professeur à l'ENSIACET Laboratoire de Chimie de Coordination	Président du Jury
<b>Odile Eisenstein</b>	Directrice de Recherche Université de Montpellier 2	Rapporteur
<b>Jean-François Halet</b>	Directeur de Recherche Université de Rennes 1	Rapporteur
<b>Agustí Lledós</b>	Catedràtic d'Universitat Universitat Autònoma de Barcelona	Examineur
<b>Laurent Maron</b>	Professeur des Universités Université Paul Sabatier	Examineur
<b>François Nief</b>	Directeur de Recherche Ecole Polytechnique	Directeur de Thèse



## REMERCIEMENTS

---

Au terme de ces trois années, mes premières pensées vont vers Pascal Le Floch. Mes rares rencontres avec lui m'ont profondément marquée. Son enthousiasme pour la chimie organométallique, tant expérimentale que théorique, fut un facteur déterminant dans mon choix de rejoindre son équipe. J'ose espérer qu'il aurait apprécié ce travail.

Je souhaiterais adresser mes plus vifs remerciements à François Nief pour m'avoir permis de poursuivre ma thèse sous sa direction. Non seulement a-t-il accepté, parallèlement à ses nouvelles fonctions de directeur du laboratoire, d'encadrer mon travail au quotidien, mais il m'a offert une problématique nouvelle et tout à fait captivante, celle de la réactivité des lanthanides divalents. Il est à l'origine de notre collaboration avec Laurent Maron et, pour cela, je lui suis infiniment reconnaissante. Je lui souhaite de profiter pleinement de sa retraite.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Odile Eisenstein et Jean-François Halet pour avoir accepté le rôle de rapporteur malgré des emplois du temps pour le moins chargés. Je suis également très reconnaissante à Rinaldo Poli de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Un grand merci à eux trois, de même qu'à Laurent Maron et Agustí Lledós, pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et le temps qu'ils lui ont consacré.

Je remercie très chaleureusement Laurent Maron d'avoir accepté de prendre part à ce travail. Merci de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir enseigné toutes ces petites ficelles qui rendent possible, au jour le jour, la modélisation des complexes de lanthanides et l'étude de leur réactivité. Merci également aux membres de son équipe, en particulier à Ludovic Castro à qui je souhaite une bonne continuation en Ecosse.

Merci de tout cœur à Agustí Lledós pour son accueil au sein de son équipe catalane, sa disponibilité et sa bonne humeur. Ces quelques mois passés à Barcelone ont été pour moi une excellente opportunité de découvrir un nouvel environnement scientifique sans oublier une très bonne occasion d'apprendre (enfin) quelques mots d'espagnol. Merci aux membres de son équipe pour leur gentillesse, en particulier à Gregori Ujaque.

Je souhaiterais remercier Carine Clavaguéra pour son aide et pour le temps qu'elle a consacré à ce projet. La dernière partie de ce manuscrit lui doit beaucoup. De même, je



remercie Greg Nocton pour ses relectures et ses nombreux commentaires. Je leur souhaite à tous deux une bonne continuation et un plein succès dans leur entreprise commune.

Je tiens à remercier l'ensemble des permanents du laboratoire avec qui j'ai eu plaisir à travailler, en particulier Nicolas Mézailles pour sa disponibilité et son enthousiasme inconditionnel, Duncan Carmichael pour ses précieux conseils, Anne-Florence Eyssautier pour sa bonne humeur, Louis Ricard pour l'énergie qu'il dédie à l'entretien de tout l'arsenal informatique et pour avoir si bien bichonné ma machine avant mon arrivée, Xavier Le Goff pour la résolution de ma structure RX (si j'avais su que je finirais ma thèse avec une structure...) ainsi que pour son aide lors de la préparation de mes colles de cristallographie, Audrey Auffrant, Corinne Gosmini, Yves Jean et Elodie Dubois.

Je remercie vivement tous les étudiants avec qui j'ai eu la chance de partager tout ou partie de cette aventure. Un grand merci à Marie, Elsa, Philippe et Hadrien pour tous ces agréables moments passés ensemble autour d'un verre, d'un repas ou simplement en pause-café ! Merci également à Aurélie pour son accueil chaleureux et son soutien dans les moments difficiles - et Dieu sait s'il y en a eu - ainsi qu'à Aurélien Moncomble pour sa grande disponibilité, ses relectures très (très) attentives et ses nombreux conseils. Merci à Emmanuel, Martin et Phuong Anh, Aurélien Momin, Elina, Sophie, Mathieu et Romaric. Enfin, je souhaite bonne chance à Thibault et Eléonore qui assurent la relève.

Pour conclure, je souhaiterais remercier mes parents, mon frère et mes amis pour leur présence et leur soutien constant au cours de ces trois années. Merci d'avoir supporté les bons moments comme les mauvais et d'avoir toujours cru en moi. J'ajouterai une mention spéciale pour Karim qui n'a de cesse de m'encourager depuis notre rencontre et à qui le présent travail doit tant.

## AVANT-PROPOS

---

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire « Hétéroéléments et Coordination », à l'école Polytechnique (Palaiseau), sous la direction de feu Pascal Le Floch (d'octobre 2009 à mars 2010) puis de François Nief (de mars 2010 à septembre 2012).

Ce manuscrit comporte trois chapitres indépendants :

- le premier chapitre est une introduction générale à la chimie quantique. Il a comme objectifs de présenter les concepts théoriques nécessaires à la compréhension ainsi que les différents outils d'analyse utilisés au cours de cette thèse ;
- le deuxième chapitre est consacré à l'étude mécanistique de la réaction de silylation déshydrogénante des alcools catalysée par des complexes cationiques d'or (I). Ces travaux ont été réalisés sous la direction de Pascal Le Floch<sup>1</sup> et en collaboration avec Aurélie Escalle-Lewis<sup>1</sup> (doctorante en 2<sup>ème</sup> année à l'époque) ;
- enfin, le troisième chapitre traite de la réactivité et de la structure électronique de complexes divalents de lanthanides. Ces travaux ont été réalisés sous la direction de François Nief,<sup>1</sup> en collaboration avec Laurent Maron<sup>2</sup> et Ludovic Castro<sup>2</sup> (doctorant en 2<sup>ème</sup> année à l'époque) pour les deux premières parties et en collaboration avec Carine Clavaguéra<sup>3</sup> pour la dernière partie.

La collaboration avec Laurent Maron a donné lieu à un stage de deux mois à Toulouse (janvier-février 2010).

Compte tenu de la diversité des sujets étudiés, nous ne ferons ni introduction à l'ensemble du travail ni conclusion générale. En revanche, les chapitres 2 et 3 commenceront par une mise en perspective du travail réalisé et s'achèveront par des conclusions individuelles.

---

<sup>1</sup> Laboratoire « Hétéroéléments et Coordination », école Polytechnique (Palaiseau).

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets, institut national des sciences appliquées (Toulouse).

<sup>3</sup> Laboratoire des « Mécanismes Réactionnels », école Polytechnique (Palaiseau).

La numérotation des figures, des schémas, des équations et des molécules est indépendante d'un chapitre à l'autre. Les composés expérimentaux sont numérotés en chiffres arabes **1, 2,...** tandis que les structures calculées sont numérotées en chiffres romains **I, II,...**

Par ailleurs, un stage de deux mois et demi a été effectué chez Agustí Lledós à Barcelone (octobre-décembre 2009). Les travaux réalisés au cours de ce stage sont en cours de publication. Ils ne seront pas détaillés dans ce manuscrit afin de limiter le nombre de thématiques abordées. Pour la même raison, nous nous contenterons de mentionner, sans les développer, les études théoriques ponctuelles réalisées au sein du laboratoire avec Audrey Auffrant,<sup>4</sup> Nicolas Mézailles<sup>5</sup> et Duncan Carmichael.<sup>6</sup>

---

<sup>4</sup> Cao, T. P. A.; Labouille, S.; Auffrant, A.; Jean, Y.; Le Goff, X.-F.; Le Floch, P. "Pd(II) and Ni(II) complexes featuring a "phosphasalen" ligand: synthesis and DFT study" *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10029-10037.

<sup>5</sup> Carencio, S.; Labouille, S.; Bouchonnet, S.; Boissière, C.; Le Goff, X.-F.; Sanchez, C.; Mézailles, N. "Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis: Nickel (0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(acetylacetonate)<sub>2</sub>]" *Chem. Eur.J.* **2012**, 18, 14165-14173.

<sup>6</sup> Tohmé, A.; Grelaud, G.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Labouille, S.; Carmichael D.; Paul F. "Redox-Induced Reversible P-P Bond Formation to Generate an Organometallic σ4λ4-1,2-Biphosphane Dication" *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI : 10.1002/anie.201208682.

## ABRÉVIATIONS

---

ADF	Amsterdam density functional
AIM	atoms in molecules
APT	tenseur polaire atomique
CASSCF	complete active space self consistent field
CDA	analyse par décomposition de charge
<i>cf.</i>	<i>confer</i>
Cnt	centroïde
Cp	cyclopentadiényle
Cp <sup>*</sup>	pentaméthylcyclopentadiényle
Cy	cyclohexane
DCM	dichlorométhane
DCE	dichloroéthane
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
dipp	2,6-diisopropylphényle
DMF	diméthylformamide
d. r.	rapport diastéréosélectif
ECD (ou EDV)	étape cinétiquement déterminante
EDA	analyse par décomposition d'énergie
ee	excès énantiomérique
ELF	fonction de localisation électronique
Eq.	équation
eq.	équivalent
Et	éthyle
Fc	ferrocène
Fc <sup>+</sup>	ion ferricinium
HF	Hartree-Fock
HMPA	hexaméthylphosphoramide
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
HSAB	hard and soft acids and bases
GC	grand cœur
GGA	approximation du gradient généralisé

<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propyle
IRC	coordonnée intrinsèque de réaction
LB	base de Lewis
LDA	approximation de la densité locale
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante
Me	méthyle
NBO	orbitale de liaison naturelle
NHE	électrode normale à hydrogène
NPA	analyse de la population naturelle
NTf <sub>2</sub>	bis-trifluorométhanesulfonyl-amidure
OTf	triflate
PC	petit cœur
PCM	modèle du continuum polarisable
PES	spectroscopie de photoémission
Ph	phényl
ppm	partie par million
RECP	potentiel de cœur effectif relativiste
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
SCE	électrode au calomel saturée en KCl
SCF	champ auto-cohérent
SET	single electron transfer
SOMO	single occupied molecular orbital
t. a.	température ambiante
<sup>t</sup> Bu	<i>tertio</i> -butyle
THF	tétrahydrofurane
THT	tétrahydrothiophène
Tmp	tétraméthylphospholyle
TS	état de transition
XDPP	(4,5-bis(2,5-diphenylphosphole)-9,9-dimethylxanthene)
ZORA	zeroth-order regular approximation

# TABLE DES MATIERES

---

REMERCIEMENTS.....	i
AVANT-PROPOS .....	iii
ABREVIATIONS .....	v
TABLE DES MATIERES.....	vii

## CHAPITRE 1.

THEORIES ET METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE .....	3
I- Retour sur les Fondamentaux de la Chimie Quantique .....	5
II- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	15
III- Bases de Fonctions et Pseudopotentiels.....	25
IV- Choix d'une Méthode de Calcul Adaptée.....	33
V- Grandeurs Thermodynamiques .....	35
VI- Réactivité Chimique et Cinétique.....	41
VII- Méthodes d'Analyse de Populations .....	43
VIII- Description de la Liaison Chimique.....	49

## CHAPITRE 2.

ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION DE SYLATION DESHYDROGENANTE DES ALCOOLS CATALYSEE PAR DES COMPLEXES CATIONIQUES D'OR (I).....	59
I- L'Or en Catalyse : Concepts et Avancées Récentes.....	61
II- A propos de la Réaction de Silylation Déshydrogénante.....	72
III- Résultats Expérimentaux .....	85
IV- Etude Théorique par DFT .....	101
V- Conclusion .....	128

### CHAPITRE 3.

#### COMPLEXES DIVALENTS DE LANTHANIDES : STRUCTURE ELECTRONIQUE

#### ET REACTIVITE.....131

I- Introduction à la Chimie Organolanthanidique .....135

II- Mise en Place du Modèle Théorique .....146

III- Réactivité du Samarium (II) vis-à-vis du Dioxyde de Carbone .....151

IV- Réactivité des Lanthanides (II) vis-à-vis de la Pyridine.....181

V- Quel Modèle pour Décrire la Liaison Lanthanide (II) - Ligand ? .....218

VI- Perspectives .....238

#### PARTIE EXPERIMENTALE .....239

## CHAPITRE 1.

# THEORIES ET METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

*... A molecular system ... (passes) ... from one state of equilibrium to another ...  
by means of all possible intermediate paths, but the path most economical of  
energy will be the more often traveled.*

Henry Eyring





# CHAPITRE 1. THEORIES ET METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

---

<b>I- Retour sur les Fondamentaux de la Chimie Quantique</b>	<b>5</b>
I-1. Equation de Schrödinger	5
I-2. Approximation de Born-Oppenheimer	6
I-3. Principe d'Exclusion de Pauli	7
I-4. Déterminant de Slater	8
I-5. Approximation Orbitale	8
I-6. Méthode Hartree-Fock	9
I-7. Corrélacion Electronique	12
I-8. Méthode CASSCF	13
<b>II- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>15</b>
II-1. Modèle de Thomas-Fermi	15
II-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
II-3. Equations de Kohn et Sham	17
II-4. Approximations de l'Energie d'Echange-Corrélacion	18
II-5. Forces de Dispersion	23
II-6. Self-Interaction Error	23
<b>III- Bases de Fonctions et Pseudopotentiels</b>	<b>25</b>
III-1. Fonctions de Slater	25
III-2. Fonctions gaussiennes	26
III-3. Potentiels Effectifs	28
III-4. Effets Relativistes	29
<b>IV- Choix d'une Méthode de Calcul Adaptée</b>	<b>33</b>

<b>V- Grandeurs Thermodynamiques</b>	<b>35</b>
V-1. Energie Interne et Enthalpie	36
V-2. Enthalpie Libre	37
V-3. Approximations	38
V-4. Inclusion des Effets de Solvant	39
<b>VI- Réactivité Chimique et Cinétique</b>	<b>41</b>
<b>VII- Méthodes d'Analyse de Populations</b>	<b>43</b>
VII-1. Méthodes Basées sur les Orbitales Moléculaires	43
VII-1. a) Analyse de Population de Mulliken	43
VII-1. b) Analyse de Population Naturelle (NPA)	44
VII-2. Méthode Basée sur le Moment Dipolaire (APT)	45
VII-3. Méthodes Basées sur la Densité Electronique	46
VII-3. a) Charges Atomiques de Hirshfeld	47
VII-3. b) Charges Atomiques de Bader	47
<b>VIII- Description de la Liaison Chimique</b>	<b>49</b>
VIII-1. Du Modèle de Lewis à nos Jours	49
VIII-2. Analyse par Décomposition de Charge (CDA)	50
VIII-3. Analyse par Décomposition d'Energie (EDA)	51
VIII-4. Approche Topologique de la Liaison Chimique	52
VIII-4. a) Analyse Topologique de Systèmes Dynamiques	52
VIII-4. b) Théorie des Atomes dans les Molécules (AIM)	53
VIII-4. c) Fonction de Localisation Electronique (ELF)	55

Ce premier chapitre a pour vocation de donner un aperçu général des fondements théoriques sur lesquels sont basés les résultats de ce travail de thèse. Après avoir introduit l'équation de Schrödinger et les principales approximations qui l'entourent, nous aborderons la question du traitement de la corrélation électronique, en particulier par l'intermédiaire de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Puis, nous nous attacherons à décrire dans les grandes lignes les différents outils théoriques utilisés pour l'analyse de la fonction d'onde. Enfin, nous discuterons de l'interprétation chimique des données calculées en termes de stabilité thermodynamique, de réactivité ou encore de nature de la liaison chimique.

## **I- Retour sur les Fondamentaux de la Chimie Quantique<sup>1</sup>**

### **I-1. Equation de Schrödinger**

Les concepts fondamentaux de la chimie quantique reposent sur les postulats de la mécanique quantique introduits au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Parmi ces fondements se trouve l'équation non-relativiste de Schrödinger, dont la résolution donne accès à l'énergie ainsi qu'à la fonction d'onde associée à tout système moléculaire. Les méthodes de calcul utilisées au cours de ce travail reposent sur la formulation indépendante du temps de cette équation :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système et  $|\psi\rangle$  la fonction d'onde associée à un état donné de ce système. Cette dernière n'a, en elle-même, pas de signification physique, mais sa connaissance permet d'accéder à toutes les propriétés intrinsèques du système étudié.

L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ . Pour un système composé de  $n$  électrons (de coordonnées  $r_i$  et de charge  $e$ ) en interaction dans un champ de  $N$  noyaux (de coordonnées  $R_a$  et de charges  $Z_a$ ), l'hamiltonien s'exprime sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle (électrostatique) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}$$

où, en unités atomiques,

$$\hat{T}_e = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} \text{ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des } n \text{ électrons,}$$

---

<sup>1</sup> Aslangul, C. *Mécanique Quantique 1, Fondements et Premières Applications*, De Boeck, 2007.

$$\begin{aligned}\hat{T}_N &= -\sum_a^N \frac{\nabla_a^2}{2m_a} \text{ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des } N \text{ noyaux,} \\ \hat{V}_{Ne} &= -\sum_i^n \sum_a^N \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \text{ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction noyaux-électrons,} \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \text{ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction noyaux-noyaux,} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \text{ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction électrons-électrons.}\end{aligned}$$

En définissant ainsi l'hamiltonien du système, les effets relativistes s'en trouvent implicitement négligés. Cette approximation est valable jusqu'à la première ligne des éléments de transition mais on verra par la suite que l'utilisation de certains pseudopotentiels permet de corriger cette simplification pour les éléments les plus lourds (*cf.* III-4).

Par ailleurs, la présence de doubles sommes ( $\hat{V}_{Ne}$ ,  $\hat{V}_{NN}$  et  $\hat{V}_{ee}$ ) dans l'hamiltonien en fait un problème à  $\mathcal{N}$ -corps pour lequel aucune solution analytique n'est connue à l'heure actuelle.<sup>2</sup> Afin de contourner cette difficulté, il est nécessaire de recourir à des approximations portant soit sur l'hamiltonien soit sur la forme de la fonction d'onde elle-même.

## I-2. Approximation de Born-Oppenheimer

La première (et la plus célèbre) de ces approximations a été proposée par Born et Oppenheimer.<sup>3</sup> Elle consiste à considérer que les électrons évoluent dans un champ de noyaux fixes, dont les coordonnées  $\{R_j\}$  sont des paramètres et non plus des variables du système. Elle permet ainsi de découpler le mouvement des électrons du mouvement des noyaux et autorise la réécriture de la fonction d'onde totale sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, une électronique et une nucléaire.

$$\psi = \psi_{el}(r_i \{R_j\}) \cdot \psi_{nucl}(\{R_j\})$$

---

<sup>2</sup> Notons tout de même que le problème à trois corps possède une solution analytique exacte, découverte par Karl Sundman en 1909. Malheureusement, cette solution se présente sous la forme d'une série infinie qui converge très lentement et qui est donc inutilisable en pratique.

<sup>3</sup> Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.

Cette approximation se justifie par la grande différence de masse entre noyaux et électrons (la masse d'un seul nucléon est environ 1800 fois supérieure à celle d'un électron) qui fait tendre vers zéro le terme d'énergie cinétique qui leur est associé.

Dans le cadre de cette approximation, le terme  $\hat{T}_N$  est donc nul et le terme  $\hat{V}_{NN}$  est constant. Il est possible de réécrire l'hamiltonien du système comme la somme d'un opérateur électronique et d'une constante correspondant directement à l'énergie des noyaux

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + E_{nucl} \text{ avec } \hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

Le terme d'interaction électrons-noyaux  $\hat{V}_{Ne}$  peut maintenant être considéré comme résultant de l'effet d'un potentiel externe exercé par les noyaux sur les électrons et devient accessible. L'énergie totale du système est donnée par la somme  $E = E_{el} + E_{nucl}$  où  $E_{el}$  est l'énergie électronique, valeur propre de l'hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$  associé à la fonction d'onde électronique  $|\psi_{el}\rangle$ . L'énergie totale d'un système est calculée en fonction de l'ensemble des coordonnées des noyaux  $\{R_i\}$  et est appelée surface d'énergie potentielle. Sa connaissance apporte des informations essentielles sur la molécule étudiée (positions d'équilibre et modes de vibrations notamment).

L'approximation de Born-Oppenheimer a ainsi permis de simplifier le problème en le réduisant à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\hat{H}_{el}|\psi_{el}\rangle = E_{el}|\psi_{el}\rangle$$

Cependant, l'existence d'un terme biélectronique dans l'expression de  $\hat{H}_{el}$  ne permet toujours pas la résolution de cette équation. Des approximations supplémentaires sont donc nécessaires.

### **I-3. Principe d'Exclusion de Pauli**

Les électrons étant des fermions (particules indiscernables de spin demi-entier), la fonction d'onde qui leur est associée doit être antisymétrique, c'est-à-dire qu'elle doit changer de signe par rapport à la permutation de deux électrons quelconques.<sup>4</sup>

$$\psi(1,2, \dots, i, j, \dots, x) = -\psi(1,2, \dots, j, i, \dots, x)$$

où  $i$  et  $j$  représentent les coordonnées d'espace et de spin d'un électron.

---

<sup>4</sup> (a) Fierz, M. *Helv. Phys. Acta* **1939**, 12, 3-37. (b) Pauli, W. *Phys. Rev.* **1940**, 58, 716-722.

L'équation précédente exprime le principe de Pauli (ou principe d'antisymétrie). Il découle naturellement de cette relation que deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver au même endroit.

En effet, si on suppose  $i=j$ , alors

$$\psi(1,2, \dots, i, i, \dots, x) = -\psi(1,2, \dots, i, i, \dots, x)$$

ce qui ne peut être vérifié que si  $\psi(1,2, \dots, i, i, \dots, x) = 0$ .

En revanche, rien ici n'empêche deux électrons de spins opposés de se trouver au même endroit, hormis la répulsion coulombienne. En réalité, tout se passe comme si deux électrons de spins parallèles étaient soumis, à courte distance, à un potentiel répulsif supplémentaire par rapport à deux électrons de spins opposés. Cette contribution purement quantique est appelée répulsion de Pauli.

#### **I-4. Déterminant de Slater**

Il résulte des propriétés intrinsèques des fermions (indiscernabilité et antisymétrie) qu'ils ne peuvent pas être décrits comme complètement indépendants. Par conséquent, s'il est possible d'approximer l'hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$  par une somme de termes monoélectroniques, la fonction d'onde devra dans tous les cas conserver les propriétés d'indiscernabilité et d'antisymétrie. Cela peut se faire en exprimant la fonction d'onde polyélectronique comme un déterminant de Slater ou une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

$$\psi(1,2, \dots, x) = \frac{1}{\sqrt{x!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_x(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_x(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x) & \phi_2(x) & \dots & \phi_x(x) \end{vmatrix} = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_x|$$

#### **I-5. Approximation Orbitale**

La formulation précédente repose sur l'hypothèse que les électrons peuvent être considérés indépendamment les uns des autres. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation orbitale et permet de construire la fonction d'onde polyélectronique  $\psi(1,2, \dots, x)$  à partir de fonctions d'onde monoélectroniques  $\phi_i$  (spinorbitales) décrivant l'état de chaque électron. En négligeant le couplage spin-orbite, cette spinorbitale est

définie comme étant égale au produit de la fonction d'espace de l'électron  $i$  par sa fonction de spin  $\sigma_i$ , tel que

$$\phi_i = \varphi_i \sigma_i$$

La fonction d'espace  $\varphi_i$  associée à l'électron  $i$  est appelée orbitale moléculaire et peut se décomposer sur la base des orbitales atomiques des atomes composant le système. Cette idée apparaît à la fin des années 20 avec les travaux de Hund,<sup>5</sup> de Mulliken<sup>6</sup> et surtout de Lennard-Jones.<sup>7</sup> L'approche est aujourd'hui connue sous le nom de méthode LCAO (« Linear Combination of Atomic Orbitals »)<sup>8</sup> et consiste à exprimer la fonction  $\varphi_i$  par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_k$ , tel que

$$\varphi_i = \sum_k c_k \chi_k$$

L'hypothèse sous jacente est que les électrons de chaque atome conservent partiellement leur caractère atomique au sein d'une molécule. Cette hypothèse est raisonnable pour les électrons de cœur mais son extension aux électrons de valence constitue une approximation.

## **I-6. Méthode Hartree-Fock**

La méthode Hartree-Fock<sup>9</sup> permet de résoudre de façon approchée l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques. Elle se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et repose sur l'hypothèse que la fonction d'onde réelle peut être décrite par un seul déterminant de Slater. Par ailleurs, l'hamiltonien du système polyélectronique (hamiltonien de Hartree, noté  $\hat{H}^h$ ) est décomposé en une somme d'opérateurs monoélectroniques, appelés opérateurs de Fock, telle que

$$\hat{H}^h = \sum_i^n \hat{f}(i)$$

La fonction propre de l'opérateur  $\hat{H}^h$ , notée  $\psi^{HF}$ , est définie sous la forme d'un unique déterminant de Slater.

---

<sup>5</sup> Voir, notamment : Hund, F. *Z. Phys.* **1928**, 51, 759-795.

<sup>6</sup> Voir, notamment : Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186-222.

<sup>7</sup> Lennard-Jones, J. E. *Trans. Farad. Soc.* **1929**, 25, 668.

<sup>8</sup> (a) Hückel, E. *Z. Phys.* **1930**, 60, 423-456. (b) Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, 70, 204-286.

<sup>9</sup> (a) Hartree, D. R. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89-110. (b) Hartree, D. R. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 111-132. (c) Fock, V. *Z. Phys. A* **1930**, 61, 126-148.



$$\psi^{HF}(1,2, \dots, x) = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_x|$$

La fonction d'onde  $\psi^{HF}$  dépend directement d'un jeu de coefficients  $\{c_k\}$  (cf. I-5) qui reste à déterminer. Ces coefficients sont optimisés sur la base du principe variationnel de façon à obtenir la fonction d'onde qui minimise l'énergie totale du système. Autrement dit, la fonction d'onde Hartree-Fock du système est celle qui satisfait à la condition

$$\frac{\delta E}{\delta \psi(1,2, \dots, x)} = 0$$

Il est possible de montrer que la résolution de cette équation passe par la résolution d'un système d'équations différentielles couplées appelées équations de Hartree-Fock dont les fonctions propres ne sont autres que l'ensemble des spinorbitales occupées  $\phi_i$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}(i)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \\ \text{où } \hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_b \hat{f}_b(i) - \sum_b \hat{K}_b(i) = \text{opérateur de Fock associé à l'électron } i \\ \text{et } \hat{h}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_j^N \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} = \text{terme monoélectronique de l'opérateur de Fock} \end{array} \right.$$

Deux termes biélectroniques,  $\hat{f}$  et  $\hat{K}$ , apparaissent dans l'opérateur de Fock. Ces opérateurs sont définis par leur action sur une spinorbitale quelconque  $\phi_a(1)$ .

$$\hat{f}_b(1) \phi_a(1) = \left[ \int \phi_b^*(2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_b(2) d2 \right] \phi_a(1) = \text{opérateur de Coulomb}$$

$$\hat{K}_b(1) \phi_a(1) = \left[ \int \phi_b^*(2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_a(2) d2 \right] \phi_b(1) = \text{opérateur d'échange}$$

où  $d2$  indique que l'intégration se fait sur les variables d'espace et de spin de l'électron 2.

L'opérateur de Coulomb représente l'énergie d'interaction d'un électron 1 placé dans la spinorbitale  $\phi_a(1)$  avec un électron 2 qui serait placé dans la spinorbitale  $\phi_b(2)$ . La valeur moyenne de cet opérateur est appelée intégrale coulombienne.

L'opérateur d'échange, quant à lui, est de nature purement quantique et ne possède pas d'équivalent classique. Il est la conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde. La valeur moyenne de cet opérateur est appelée intégrale d'échange.

Le point important ici est que les opérateurs de Fock font intervenir explicitement les spinorbitales  $\phi_i$  alors même que ce sont elles que l'on cherche à optimiser. Par conséquent, la résolution des équations de Hartree-Fock se fait de façon itérative en partant d'une fonction

d'onde d'essai grâce à laquelle il est possible de définir un premier jeu de spinorbitales. Ces spinorbitales sont ensuite injectées dans les expressions des opérateurs  $\hat{J}$  et  $\hat{K}$ , ce qui permet d'obtenir une première expression pour les opérateurs de Fock. La résolution des équations aux valeurs propres associées à ces opérateurs donne un nouveau jeu de spinorbitales, qui sont ensuite utilisées pour définir de nouveaux opérateurs de Fock, etc. On procède ainsi jusqu'à ce que l'énergie ne varie plus (ou presque, selon le critère de convergence choisi). Cette procédure est qualifiée d'auto-cohérente (Self-Consistent Field, SCF, en anglais).

Pour un système à  $n$  électrons, on obtient ainsi un ensemble de spinorbitales tel que :

$$\forall i, \text{ on a } \hat{f}(i)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \text{ et } \sum_i^n \varepsilon_i = E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H}^h | \psi_{HF} \rangle$$

où  $\varepsilon_i$  est l'énergie Hartree-Fock de la spinorbitale  $\phi_i$ . Cette énergie contient l'énergie d'interaction entre l'électron présent en  $\phi_i$  et le champ effectif créé par les autres électrons. Koopmans interprète cette quantité comme étant l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron placé en  $\phi_i$ .<sup>10</sup>

$$\varepsilon_i \sim -EI(i)$$

Pour être résolue, l'équation Hartree-Fock est projetée sur la base des fonctions atomiques. Le système d'équations ainsi obtenu, les équations de Roothaan,<sup>11</sup> est celui qui est réellement résolu par les logiciels de chimie quantique.

Ces équations se résolvent différemment selon que le système est à couches fermées ou ouvertes. Pour les systèmes à couches fermées, chaque spinorbitale est associée à une seconde spinorbitale de laquelle elle ne diffère que par la fonction de spin :

$$\begin{cases} \phi_i^\alpha = \varphi_i \alpha \\ \phi_i^\beta = \varphi_i \beta \end{cases}$$

La résolution des équations de Roothaan se fait alors par l'optimisation des seules fonctions d'espace  $\varphi_i$  qui sont deux fois moins nombreuses que le nombre total d'électrons. Cette approche est dite « Restricted » et permet de décrire la majorité des systèmes moléculaires.

---

<sup>10</sup> Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104-113.

<sup>11</sup> Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-89.

Les systèmes à couches ouvertes englobent tous les systèmes dans lesquels au moins un électron se trouve non apparié. Pour ces systèmes, il est nécessaire d'optimiser les spinorbitales indépendamment les unes des autres. Cette approche est appelée « Unrestricted ». Les calculs sont plus longs qu'en « Restricted » et il arrive qu'ils ne convergent pas vers l'état attendu. En effet, lorsqu'un autre état de multiplicité de spin supérieure est accessible, la fonction d'onde optimisée correspond en réalité à une combinaison linéaire de ces deux états. Ce phénomène porte le nom de contamination de spin et peut être mis en évidence par l'écart de la valeur moyenne de l'opérateur de spin  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  à sa valeur propre attendue. Il est communément admis qu'au-delà d'un écart de 10%, les résultats obtenus ne sont plus interprétables.<sup>12</sup>

Pour contourner cette difficulté, il peut être utile de passer par l'approche « Restricted Open-Shell ». Cette approche consiste à utiliser le formalisme « Restricted » pour traiter les électrons appariés et le formalisme « Unrestricted » pour les autres. La fonction d'onde obtenue par cette méthode est la bonne mais l'énergie calculée ne correspond pas nécessairement à un minimum.

## **I-7. Corrélation Electronique**

Le terme de corrélation électronique fait référence à la dépendance des mouvements et des positions entre les électrons d'un même système moléculaire. L'énergie de corrélation, quant à elle, a été définie par Löwdin comme la différence entre l'énergie Hartree-Fock  $E_{HF}$  et l'énergie exacte non relativiste  $E_{exacte}^{NR}$ .<sup>13</sup>

$$E_{corr} = E_{exacte}^{NR} - E_{HF}$$

La fonction d'onde Hartree-Fock contient pourtant une partie de la corrélation électronique de par sa construction même. L'antisymétrie du déterminant permet de prendre en compte la **corrélation instantanée** entre les électrons de spins parallèles (trou de Fermi). Par ailleurs, tous les électrons subissent la répulsion coulombienne des autres électrons du système, quel que soit leur spin (trou de Coulomb). Cependant, ce terme est traité dans l'approximation du champ effectif moyen et n'introduit qu'en partie la corrélation électronique instantanée entre les électrons de spins opposés. Au final, la probabilité de trouver un électron en un endroit

---

<sup>12</sup> Young, D. [http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/spin\\_cont.html](http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/spin_cont.html).

<sup>13</sup> Voir, par exemple, Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1509-1520.

donné est modulée en fonction des coordonnées et du spin des autres électrons mais il reste à prendre en compte la dépendance du mouvement entre ces électrons. Pour les électrons de spins parallèles, cette **corrélacion dynamique** est partiellement introduite *via* le terme d'échange présent dans les équations Hartree-Fock. En revanche, pour les électrons de spins opposés, l'approche Hartree-Fock reste largement insuffisante. Enfin, l'approximation mono-déterminantale ne permet pas de traiter correctement des systèmes présentant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, ce qui se traduit par un manque de **corrélacion non-dynamique**.

D'un point de vue chimique, la corrélation électronique est à l'origine de divers phénomènes comme le magnétisme, la supraconductivité de certains matériaux (dits fortement corrélés) ou encore les forces de van der Waals. De façon générale, l'énergie de corrélation est estimée à 20 kcal/mol par paire d'électrons.<sup>14</sup> Sa prise en compte est donc essentielle pour la description de tout système moléculaire.<sup>15</sup>

Les méthodes post Hartree-Fock permettent d'améliorer les résultats Hartree-Fock en estimant l'énergie de corrélation. Il en existe deux grandes familles : celles basées sur une approche variationnelle et celles basées sur la théorie des perturbations. Elles sont dans les deux cas coûteuses en temps de calcul et donc limitées à de petits systèmes. Dans le cadre de ce manuscrit, seule la méthode CASSCF, basée sur une approche variationnelle, sera détaillée.

## **I-8. Méthode CASSCF**

Dans le cas de systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, il se peut que l'approximation de la fonction d'onde totale par un seul déterminant de Slater ne soit plus suffisante. La fonction d'onde doit alors être décrite par une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Les méthodes permettant cela sont dites multi-déterminantales ou multi-référentielles.<sup>16</sup> Une de ces méthodes est la méthode CASSCF<sup>17</sup> (pour Complete Active Space Self Consistent Field). Elle consiste à distribuer  $n$  électrons

---

<sup>14</sup> Hurley, A. C. *Electron Correlation in Small Molecules*, Academic Press: New York, 1976.

<sup>15</sup> L'exemple du difluor ( $F_2$ ) illustre bien l'importance de ces effets (le calcul Hartree-Fock conclue à l'instabilité thermodynamique de cette molécule) : Gordon, M. S.; Truhlar, D. G. *Theor. Chim. Acta* **1987**, 71, 1-5.

<sup>16</sup> Levy, B.; Berthier, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1968**, 2, 307-319.

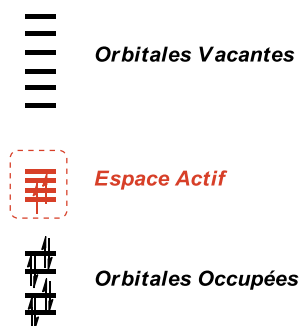
<sup>17</sup> Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157-173.

dans  $M$  orbitales moléculaires sélectionnées à partir d'un calcul préliminaire Hartree-Fock et appelées « espace actif » (Schéma I-1). Les autres orbitales sont dites inactives. La fonction d'onde CASSCF  $[n,M]$  est le résultat d'un calcul d'interaction de configurations à l'intérieur de l'espace actif :

$$\psi^{CASSCF} = c_0 \psi^{HF} + \sum_{k \neq 0} c_k \psi^k$$

Parallèlement à l'optimisation des coefficients  $c_k$ , les orbitales sont également réoptimisées afin de minimiser l'énergie totale du système.

La méthode CASSCF permet d'inclure une grande partie de l'énergie de corrélation non-dynamique, notamment dans le cas de systèmes métalliques présentant des sous-couches  $d$  ou  $f$  incomplètes. Cette méthode a ainsi été utilisée pour vérifier le caractère mono-déterminantal des fonctions d'onde de certains complexes de lanthanides (*cf.* Chapitre 3).



**Schéma I-1.** Représentation schématique d'un espace CASSCF [2,4].

Le coût d'un calcul CASSCF étant proportionnel à  $M^n$ , il est généralement nécessaire de limiter la taille de l'espace actif. Le choix des orbitales et du nombre d'électrons à répartir repose sur l'intuition chimique et représente la principale source d'erreur de cette méthode.

## II- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées en modélisation de systèmes moléculaires. La raison de ce succès tient au fait qu'elle offre un très bon compromis entre précision et temps de calcul, permettant ainsi de traiter des systèmes de taille moyenne à grande (de l'ordre de quelques centaines d'atomes), plus réalistes que les modèles accessibles par les méthodes post Hartree-Fock puisqu'il est possible de considérer l'environnement chimique.

### II-1. Modèle de Thomas-Fermi

Le modèle de Thomas-Fermi, développé indépendamment par Thomas<sup>18</sup> et Fermi<sup>19</sup> à la fin des années 1920, peut être considéré comme l'ancêtre de la DFT car c'est avec lui qu'apparaît pour la première fois l'idée d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'avantage de cette grandeur est qu'elle ne dépend que de trois paramètres spatiaux, au lieu des  $3n$  paramètres spatiaux et  $n$  paramètres de spin dont dépend la fonction d'onde électronique ( $n$  étant le nombre d'électrons du système). La densité de probabilité de présence d'un des  $n$  électrons dans un volume  $d\vec{r}$  est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}, s, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_n, s_n)|^2 ds d\vec{r}_2 ds_2 \dots d\vec{r}_n ds_n$$

Cette densité de probabilité de présence, ou densité électronique, présente deux propriétés importantes :

- d'une part, elle s'annule quand  $\vec{r} \rightarrow \infty$
- et d'autre part, son intégration sur tout l'espace est égale à  $n$

Le modèle de Thomas-Fermi s'appuie sur un modèle statistique pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux. Malgré quelques améliorations apportées, notamment, par Dirac<sup>20</sup> puis par von Weizsäcker,<sup>21</sup> ce modèle n'a jamais dépassé le stade semi-quantitatif. Il a été quelque peu utilisé pour des équations d'états

---

<sup>18</sup> Thomas, L. H. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542-548.

<sup>19</sup> Fermi, E. *Z. Physik A* **1928**, 48, 73-79.

<sup>20</sup> Dirac, P. a. M. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376-385.

<sup>21</sup> Weizsäcker, C. F. v. *Z. Phys. A* **1935**, 96, 431-458.

en matière condensée<sup>22</sup> mais s'est avéré incapable de décrire raisonnablement la liaison chimique.<sup>23</sup>

## II-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1957, Kato montre que la densité électronique dans un champ coulombien présente des singularités au voisinage des noyaux. D'autre part, sa dérivée au voisinage d'un noyau ne dépend que de la charge de ce noyau,<sup>24</sup> selon l'équation

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} \Big|_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}_0} = \frac{-2Z}{a_0} \rho(\vec{r}_0)$$

Pour un système moléculaire, le champ coulombien correspond au potentiel externe créé par les noyaux fixes (approximation de Born-Oppenheimer). Les résultats de Kato montrent donc qu'il est possible de remonter aux positions des noyaux et aux charges nucléaires à partir de la densité sphérique moyenne.

Cette idée est formalisée quelques années plus tard par Hohenberg et Kohn.<sup>25</sup> Leur premier théorème établit en effet que le potentiel externe de tout système électronique est une fonctionnelle<sup>26</sup> de la densité électronique de l'état fondamental. Comme, par ailleurs, le potentiel externe intervient dans l'expression de l'hamiltonien de ce système, il apparaît clairement que la connaissance complète d'un système moléculaire à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, passe soit par la connaissance de sa fonction d'onde, soit par celle de la densité électronique, soit encore par celle du potentiel externe (dans ce cas, le potentiel des noyaux,  $v_N$ ). Ainsi, connaître l'une de ces fonctions, c'est connaître les autres.

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n) \Leftrightarrow \rho(\vec{r}) \Leftrightarrow v_N$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn repose sur le principe variationnel. Il stipule que pour toute densité électronique  $\rho'$  différente de la densité électronique de l'état fondamental, l'énergie associée à  $\rho'$  est supérieure à l'énergie de l'état fondamental. Ce théorème permet d'envisager la mise au point d'une méthode de recherche de l'état

---

<sup>22</sup> Feynman, R. P.; Metropolis, N.; Teller, E. *Phys. Rev.* **1949**, *75*, 1561-1573.

<sup>23</sup> Teller, E. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 627-631.

<sup>24</sup> Kato, T. *Comm. Pure Appl. Math.* **2006**, *10*, 151-177.

<sup>25</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.

<sup>26</sup> Une fonctionnelle associe un scalaire à une fonction : c'est une fonction de fonction.

fondamental basée sur le principe variationnel par analogie avec les méthodes ab initio usuelles telles que la méthode Hartree-Fock et certaines méthodes post Hartree-Fock.

### II-3. Equations de Kohn et Sham

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn autorise la réécriture de l'équation de Schrödinger, non plus à l'aide d'opérateurs, mais à l'aide de fonctionnelles.

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Le second terme de cette expression est connu analytiquement :  $V_{Ne}[\rho] = \int v_N \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ .

Les deux autres termes sont quant à eux inconnus. Pour contourner cette difficulté, Kohn et Sham ont proposé en 1965 un *ansatz* consistant à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe.<sup>27</sup> L'idée est d'associer au système réel un système fictif possédant la même densité électronique pour son état fondamental mais dont les électrons sont supposés sans interaction mutuelle. Cela signifie que le terme biélectronique est supprimé de l'hamiltonien électronique décrit plus haut. L'hamiltonien de ce système fictif est donc une somme d'opérateurs monoélectroniques. Pour que ce système conduise à la même densité électronique que le système réel, il doit subir un potentiel externe  $v_{KS}$ , appelé potentiel de Kohn-Sham.

On retrouve ainsi une série d'équations (équations de Kohn-Sham) qui doivent redonner, par un processus auto-cohérent, la densité électronique du système réel :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{KS} = \sum_i \hat{h}_{KS}(i) = \sum_i \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}(i) \right) \\ \hat{h}_{KS}(i) \varphi_k(i) = \varepsilon_k \varphi_k(i) \\ \rho(i) = \sum_k^{occ} |\varphi_k(i)|^2 \end{array} \right.$$

où  $\varphi_k$  est appelée spinorbitale de Kohn-Sham.

L'étape suivante consiste à réécrire l'expression de l'énergie en mettant de côté les termes d'énergie difficilement exprimables. Comme mentionné ci-dessus, le seul terme connu analytiquement dans l'expression de l'énergie  $E$  est  $V_{Ne}[\rho]$ .

---

<sup>27</sup> Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.



Les deux autres termes sont partiellement connus :

- l'énergie cinétique du système réel,  $T[\rho]$ , vaut  $T_{KS}[\rho] + \Delta T[\rho]$ . Ici, le terme  $T_{KS}[\rho]$  correspond à l'énergie cinétique du système fictif. Il reste donc à déterminer  $\Delta T[\rho]$ .
- l'énergie d'interaction électrons-électrons,  $V_{ee}[\rho]$ , vaut  $J[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$ , où  $J[\rho]$  est l'interaction coulombienne. Ce terme  $J[\rho]$  ne décrit pas complètement la répulsion électronique car non seulement il n'inclut pas l'énergie d'échange (trou de Fermi), mais il n'est pas non plus corrélé. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en  $r_1$  et en  $r_2$  de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (cf. II-6). La différence entre  $V_{ee}[\rho]$  et  $J[\rho]$  est noté  $\Delta V_{ee}[\rho]$ .

En définitive, l'énergie du système réel s'exprime comme :

$$E = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + V_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où le terme  $E_{xc}[\rho]$  regroupe la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif ainsi que la partie purement quantique de la répulsion électronique.

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Cette énergie, appelée énergie d'échange-corrélation, reste la seule inconnue du système et toute la difficulté sera par la suite de l'estimer le plus correctement possible.

En résumé, la DFT cherche à décrire le système réel indirectement, via le système fictif, mais de manière exacte, tandis que la théorie Hartree-Fock cherche à le décrire directement, mais de manière approchée.

#### II-4. Approximations de l'Energie d'Echange-Corrélation

Des modèles dérivés de celui de Thomas-Fermi et de la théorie du gaz homogène d'électrons ont servi d'appuis à la conception de fonctionnelles approchées. Leurs raffinements successifs ont conduit aux trois grandes familles actuelles.

- Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation locale consiste à utiliser des expressions de l'énergie d'échange-corrélation qui ont été démontrées exactes dans l'hypothèse fictive du gaz homogène d'électrons.

Elle autorise la réécriture de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

où  $\varepsilon[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électron de densité  $\rho(\vec{r})$ . Cette quantité peut s'exprimer comme la somme de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation.

$$\varepsilon[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$$

Une expression analytique pour la partie d'échange a été proposée par Dirac à partir de travaux antérieurs de Slater.

$$\varepsilon_x^{gaz\ uniforme} = - \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}$$

La partie de corrélation, quant à elle, ne possède pas de forme analytique simple, même dans le cadre de l'approximation du gaz homogène d'électrons. Les formes les plus communément utilisées ont été déterminées par ajustement de paramètres à partir de simulations de type Monte-Carlo quantique par Vosko, Wilk et Nusair (VWN)<sup>28</sup> puis par Perdew et Wang (PW).<sup>29</sup>

Les méthodes LDA fournissent des résultats acceptables pour des systèmes proches du gaz homogène d'électrons, comme c'est le cas, par exemple, des électrons de la bande de conduction d'un métal. Concernant les systèmes moléculaires, les fonctionnelles LDA ont montré une efficacité comparable à la méthode Hartree-Fock pour le calcul de certaines propriétés moléculaires (géométrie d'équilibre, fréquences ou encore moments multipolaires). En revanche, elles se sont avérées inadaptées pour le calcul des données énergétiques (énergies de liaisons, énergie d'ionisation). De façon générale, les calculs LDA ne permettent pas de reproduire correctement les régions où la densité électronique est fortement inhomogène, comme c'est le cas au voisinage des atomes.

#### - Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, des fonctions d'échange-corrélation dépendant de la densité en chaque point *et* de son gradient ont été proposées.

---

<sup>28</sup> Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.

<sup>29</sup> Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.

Cette approche porte le nom d'approximation du gradient généralisé.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

L'énergie d'échange GGA s'exprime comme

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_x^{hom}[\rho_\sigma(\vec{r})] F(s_\sigma) \rho_\sigma(\vec{r}) d\vec{r}$$

où  $\epsilon_x^{hom}[\rho_\sigma(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et  $F(s_\sigma)$  est un facteur d'amélioration, fonction du gradient réduit de la densité électronique  $s_\sigma$ , avec

$$s_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}}$$

Le gradient réduit de la densité électronique  $s_\sigma$  peut être interprété comme une mesure de l'inhomogénéité de la densité. Il existe deux grandes familles de fonctions  $F$ , dont la plus connue est issue de la fonctionnelle d'échange proposée par Becke en 1988 (B88).<sup>30</sup> Cette fonction fait intervenir un paramètre ajusté de façon empirique, qui est à l'origine du débat sur l'appartenance de la DFT aux méthodes ab initio.

Plusieurs corrections pour l'énergie de corrélation GGA ont été proposées, dont certaines incluent des paramètres empiriques. C'est notamment le cas de la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86).<sup>31</sup> Les deux fonctionnelles les plus couramment utilisées sont celles de Lee, Yang et Parr (LYP),<sup>32</sup> et de Perdew et Wang (PW91).<sup>33</sup> Cette dernière ne contient aucun terme empirique. Ces fonctionnelles de corrélation associées à la fonctionnelle d'échange de Becke forment les fonctionnelles d'échange-corrélation suivantes : BP86, BLYP et BPW91.

Afin d'améliorer encore ces fonctionnelles, une approche plus récente consiste à considérer, en plus de la densité et de son gradient, sa dérivée seconde par rapport aux coordonnées ainsi que la densité d'énergie cinétique. Les fonctionnelles qui en découlent sont dites meta-GGA. Citons comme exemple la fonctionnelle de Tao, Perdew, Staroverov et Scuseria (TPSS).<sup>34</sup>

---

<sup>30</sup> Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.

<sup>31</sup> Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822-8824.

<sup>32</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

<sup>33</sup> (a) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671-6687 + réf. 26 et 27. (b) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533-16539.

<sup>34</sup> Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129-12137.

- Méthodes Hybrides

Malgré tout, la précision des résultats obtenus avec ces fonctionnelles reste insuffisante pour la description de systèmes présentant une forte inhomogénéité de la densité. Pour améliorer cela, il a été proposé très tôt<sup>27</sup> d'introduire un paramètre non-local : en effet, le terme d'échange pouvant être calculé exactement dans le cadre de la théorie Hartree-Fock,<sup>35</sup> pourquoi ne pas l'utiliser pour remplacer la fonctionnelle d'échange  $E_x[\rho]$  ? L'énergie d'échange-corrélation serait alors :

$$E_{xc}[\rho] = E_x^{HF}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho]$$

Cette approche, conceptuellement très simple, échoue pourtant de façon spectaculaire : les résultats qu'elle produit sont même moins bons que ceux obtenus par les méthodes GGA.<sup>36</sup> Ceci s'explique en partie par la différence de définition de l'énergie d'échange-corrélation entre les deux formalismes : en effet,  $E_{xc}[\rho]$  dans le formalisme de Kohn-Sham contient non seulement les contributions quantiques à la répulsion électronique, mais aussi une partie d'énergie cinétique (celle correspondant à la différence entre le système fictif et le système réel,  $\Delta T[\rho]$ ).

Il est cependant possible de contourner cette difficulté en n'introduisant qu'une proportion de l'échange Hartree-Fock : les fonctionnelles ainsi formées sont dites hybrides. Cette approche est justifiée par le principe de connexion adiabatique qui relie l'énergie du système fictif à l'énergie du système réel à l'aide d'un paramètre  $\lambda$  variant entre 0 (système fictif) et 1 (système réel) de la façon suivante<sup>37</sup> :

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda$$

où  $U_{xc}$  représente l'énergie potentielle d'échange-corrélation d'un système intermédiaire de même densité électronique que le système réel (et fictif, cf. II-3).

Dans ce cadre, et en admettant que  $U_{xc}$  varie linéairement en fonction de  $\lambda$ , l'intégrale mène à  $E_{xc} = 0.5 U_{xc}^0 + 0.5 U_{xc}^1$ . Le premier terme correspond simplement à l'énergie d'échange

---

<sup>35</sup> L'énergie d'échange utilisée ici est très souvent appelée « énergie d'échange Hartree-Fock » bien qu'elle ne découle pas à strictement parler d'un calcul Hartree-Fock. Elle correspond en réalité à l'énergie d'échange associée à un déterminant de Slater basé sur des orbitales de Kohn-Sham (et non sur des orbitales Hartree-Fock...) et conduit à des résultats numériques légèrement différents.

<sup>36</sup> Clementi, E.; Chakravorty, S. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2591-2602.

<sup>37</sup> (a) Harris J. Jones R. O. *J. Phys. F : Met. Phys.* **1974**, 4, 1170-1186. (b) Harris, *J. Phys. Rev. A* **1984**, 29, 1648-1659.

Hartree-Fock ( $U_{xc}^0 = E_x^{HF}$ ) et peut être calculé de manière exacte pour un système non-corrélé. Becke propose alors d'estimer le second terme par l'approximation de la densité locale ( $U_{xc}^1 = E_{xc}^{LDA}$ ).<sup>38</sup> Cette méthode est connue sous le nom de « Half and Half ». Becke décrit la même année une amélioration de cette méthode consistant à faire varier la proportion d'échange Hartree-Fock à l'aide de paramètres semiempiriques.<sup>39</sup> L'expression générale qu'il propose est de la forme :

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \alpha(E_x^{HF}[\rho] - E_x^{LDA}[\rho]) + \beta\Delta E_x^{B88}[\rho] + \gamma\Delta E_c^{PW91}[\rho]$$

Les trois paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont optimisés de façon à reproduire un ensemble de données expérimentales (en l'occurrence, cet ensemble était composé de 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, 8 affinités protoniques et 10 énergies atomiques d'éléments des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> lignes). La fonctionnelle hybride ainsi construite est l'une des plus couramment utilisées de nos jours. Elle est connue sous le nom de B3PW91, où B fait référence à la fonctionnelle d'échange de Becke,<sup>30</sup> PW91 fait référence à la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang<sup>33</sup> et le 3 se rapporte à la présence des trois paramètres semiempiriques. La fonctionnelle B3LYP est construite sur le même modèle, à la seule différence que la fonctionnelle de corrélation utilisée est alors celle proposée par Lee, Yang et Parr.<sup>32,40</sup> Dans les deux cas, le pourcentage d'échange exact est de 20%. Ces fonctionnelles sont réputées pour leur performance satisfaisante et surtout très fiable quel que soit le système étudié, avec une précision avoisinant les 3 kcal/mol. De plus, elles présentent l'avantage indéniable d'avoir été extrêmement utilisées, ce qui facilite les comparaisons avec la littérature.

De nombreuses fonctionnelles hybrides ont été proposées depuis, parmi lesquelles nous nous contenterons de mentionner la fonctionnelle PBE0 (25% d'échange exact), construite à partir des fonctionnelles d'échange et de corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof<sup>41</sup> et rendue hybride par Adamo,<sup>42</sup> ainsi que la série de fonctionnelles du Minnesota (28% d'échange exact pour M05,<sup>43</sup> 56% pour M05-2X,<sup>44</sup> 27% pour M06, 54% pour M06-2X et

---

<sup>38</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.

<sup>39</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

<sup>40</sup> Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.

<sup>41</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

<sup>42</sup> Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.

<sup>43</sup> Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103-161103-4.

<sup>44</sup> Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364-382.

100% pour M06-HF...).<sup>45</sup> Précisons que la fonctionnelle PBE0 est une fonctionnelle GGA hybride tandis que celles du Minnesota sont des fonctionnelles meta-GGA hybrides.

## II-5. Forces de Dispersion

Les fonctionnelles du Minnesota sont intéressantes car elles intègrent, contrairement aux fonctionnelles décrites auparavant, une partie de la corrélation électronique à moyenne distance.<sup>46</sup> Ces interactions, souvent regroupées avec les interactions à longue distance sous le terme de forces de dispersion, jouent un rôle crucial dans les systèmes biologiques et, plus généralement, dans tout système pouvant donner lieu à des interactions non-covalentes ( $\pi$ -stacking, forces de Van der Waals...). En chimie organométallique, il a été montré que leur prise en compte pouvait être nécessaire afin d'estimer correctement les énergies d'association ou de dissociation de ligands sur un métal.<sup>47</sup>

Une seconde approche permettant d'inclure les forces de dispersion a été proposée par Grimme<sup>48</sup> : cette approche consiste à ajouter, *a posteriori*, un terme correctif semi empirique de la forme  $C_6R^{-6}$  (où  $R$  est la distance interatomique) à l'énergie totale. Ces corrections sont directement accessibles sur ADF tandis qu'elles ne sont disponibles que pour une fonctionnelle GGA (B97) sur Gaussian.

## II-6. Self-Interaction Error

Une dernière remarque sur les méthodes DFT concerne l'erreur de « self-interaction » (SIE) mentionnée plus haut (*cf.* II-3). Cette erreur est introduite par la forme même de l'interaction coulombienne,  $J[\rho]$ . En effet, cette énergie étant décrite comme une fonctionnelle de la densité, il est clair que pour un système modèle à un seul électron, elle ne sera pas nulle. Autrement dit, l'électron interagit artificiellement avec lui-même et l'erreur engendrée doit être prise en compte dans l'élaboration de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

---

<sup>45</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 120, 215-241.

<sup>46</sup> (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 3, 289-300. (b) Hohenstein, E. G.; Chill, S. T.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1996-2000.

<sup>47</sup> Voir par exemple : Fey, N.; Ridgway, B. M.; Jover, J.; McMullin, C. L.; Harvey, J. N. *Dalton Trans.* **2011** 40, 11184-11191.

<sup>48</sup> (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463-1473. (b) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104-1-154104-19.

Cette erreur n'apparaît pas dans le formalisme Hartree-Fock : en considérant le même système modèle à un électron, il est en effet aisé de constater que l'opérateur Coulombien s'annule avec l'opérateur d'échange ( $K_{ii} = J_{ii}$  donc  $J_{ii} - K_{ii} = 0$ ). Pour cette raison, les fonctionnelles hybrides donnent souvent de meilleurs résultats que les fonctionnelles purement locales puisqu'une partie de la SIE est corrigée par la présence de l'échange Hartree-Fock. Par ailleurs, de nombreuses équipes se sont penchées sur la question<sup>49</sup> et des approches très variées ont été proposées pour corriger cet artefact.<sup>50</sup> Sans entrer dans les détails, nous retiendrons de ces travaux qu'ils ont permis de dégager des tendances :

- les fonctionnelles « classiques » (non corrigées) ont une forte tendance à favoriser les états électroniques délocalisés,
- la SIE est particulièrement présente dans certains processus (dissociation d'une espèce radicalaire par exemple),
- les systèmes à couche ouverte sont plus sensibles à la SIE que les autres.

En résumé, l'éventail de fonctionnelles disponibles permettant d'approximer l'énergie d'échange-corrélation est extrêmement large. Chacune de ces fonctionnelles présente des avantages et des inconvénients : il n'existe pas (encore) d'expression analytique pour une fonctionnelle universelle permettant de traiter indistinctement n'importe quel système moléculaire. Par conséquent, le choix d'une fonctionnelle doit se faire en fonction des caractéristiques du système et des propriétés physico-chimiques recherchées. Ce choix sera discuté préalablement à chaque étude théorique. Par ailleurs, la validité même de la DFT (méthode mono-déterminante par nature) dans le cadre de l'étude de complexes organolanthanidiques sera examinée attentivement au cours du troisième chapitre puisque la présence d'orbitales  $4f$  quasi-dégénérées peut rendre son utilisation problématique.

---

<sup>49</sup> Pour des études sur l'origine et l'influence de la SIE, voir par exemple : (a) Zhang, Y.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2604-2608. (b) Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 524-539. (c) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110-164110-7. (d) Lundberg, M.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103. (e) Mori-Sánchez, P.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102-201102-4. (f) Johansson, A. J.; Blomberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 154301-154313.

<sup>50</sup> Pour des idées de correction, voir : (a) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048-5079. (b) Lundin, U.; Eriksson, O. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *81*, 247-252. (c) Ciofini, I.; Chermette, H.; Adamo, C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 12-20. (d) Kummel, S.; Perdew, J. P. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1363-1368. (e) J. Tozer, D.; C. Handy, N.; J. Cohen, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 203-210. (f) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 191109-191109-5.

### III- Bases de Fonctions et Pseudopotentiels

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spinorbitales du système. En effet, si l'approche LCAO permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes.

Le choix de la base de fonctions est capital puisque c'est lui qui détermine, in fine, la précision du calcul. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul.

#### III-1. Fonctions de Slater

Les fonctions de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes. Elles ont comme expression générale :

$$\chi_{nlm}^S(\vec{r}, s) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

où  $n, l$  et  $m$  sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales  $\vec{r}$  et de spin  $s$ ,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques et  $N$  est une constante de normalisation. Ces fonctions ont l'avantage de se comporter comme les orbitales réelles aux limites et de présenter un ensemble de propriétés mathématiques semblables (discontinuité de la dérivée quand  $r \rightarrow 0$ , intégration correcte...). L'exposant  $\zeta$  est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome, soit empiriquement à partir de valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...),<sup>51</sup> soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental.<sup>52</sup> D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant

---

<sup>51</sup> Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57-64.

<sup>52</sup> Clementi, E.; Raimondi, D. L. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2686-2689.



difficiles à traiter dès lors que des intégrales biélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent.

### III-2. Fonctions gaussiennes

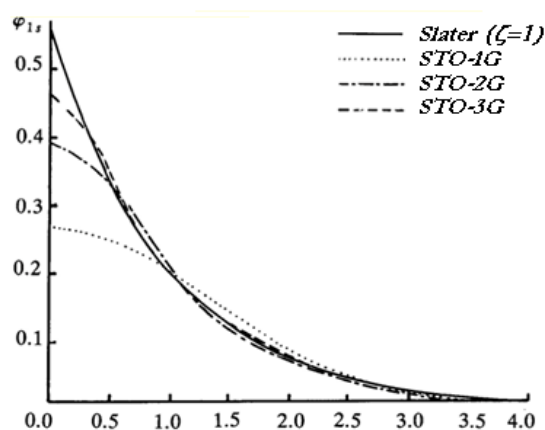
Afin de contourner cette difficulté, il a été proposé de remplacer les orbitales de Slater par des fonctions gaussiennes. Ces fonctions ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul, notamment celui des intégrales biélectroniques, mais ne possèdent pas les mêmes propriétés mathématiques que les fonctions de Slater puisque

- leur dérivée est nulle quand  $r \rightarrow 0$ ,
- elles décroissent trop rapidement quand  $r \rightarrow \infty$ .

Pour corriger cela, les orbitales atomiques sont donc approximées par plusieurs fonctions gaussiennes :

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} \exp(-\zeta r^2)$$

Les bases STO-nG<sup>53</sup> sont dites minimales et ne sont plus guère utilisées de nos jours. Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante (Figure III-1).



**Figure III-1.** Comparaison entre fonction de Slater et fonctions gaussiennes pour la description de l'orbitale 1s.

<sup>53</sup> Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657-2664.

Ces bases ont rapidement été remplacées par les bases de Pople,<sup>54</sup> de notation générale  $n - mm'G$ , dans lesquelles les orbitales de cœurs sont décrites par une combinaison linéaire de  $n$  gaussiennes et chaque orbitale de valence est décomposée en deux ou trois orbitales (voire plus), elles-mêmes décrites par  $m$  et  $m'$  gaussiennes. Quand les orbitales de valence sont décrites par deux jeux de fonctions, la base est dite « double zêta », quand elles sont décrites par trois jeux de fonctions, elle est dite « triple zêta », etc. L'idée ici est d'avoir une description plus flexible des orbitales de valence par rapport aux orbitales de cœur puisque ce sont elles qui vont intervenir dans la réactivité chimique de l'atome. Parmi ces bases, nous pouvons citer la base 6-31G.<sup>55</sup>

Par ailleurs, puisque les orbitales de valence participent aux liaisons, elles sont plus délocalisées et cela doit apparaître dans la base par laquelle elles sont décrites. Pour cela, il est commun d'ajouter des fonctions de nombre quantique secondaire supérieur : ces fonctions sont appelées fonctions de polarisation. Parmi les bases polarisées les plus utilisées, nous pouvons citer 6-31G(*d*) (6-31G + orbitales *d* sur les atomes de la deuxième ligne) et 6-31G(*d,p*) (6-31G(*d*) + orbitales *p* sur les hydrogènes).<sup>56</sup> L'ajout de fonctions diffuses, caractérisées par un faible exposant  $\zeta$ , permet d'améliorer encore la description.<sup>57</sup> Ces fonctions décroissent lentement en s'éloignant du noyau et sont particulièrement utiles pour décrire les interactions à longue distance (Van der Waals) et les systèmes anioniques. Dans Gaussian, ces orbitales sont représentées par un + avant la lettre G.

Une nouvelle génération de bases a vu le jour avec les travaux de Taylor et Almlöf puis de Dunning.<sup>58,59</sup> Ces dernières sont optimisées à partir de calculs corrélés sur les atomes et non plus de simples calculs Hartree-Fock. Les bases développées par Taylor et Almlöf sont appelées « Atomic Natural Orbitals » (ANO en abrégé). Les bases de Dunning, quant à elles, sont qualifiées de « Correlation-Consistent ». Ces bases présentent l'avantage d'être cohérentes entre elles dans le sens où leur extension conduit nécessairement à une

---

<sup>54</sup> Ces bases sont connues comme étant les « bases de Pople », bien que Pople soit aussi l'auteur de la série précédente, *i. e.* STO-nG.

<sup>55</sup> (a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.

<sup>56</sup> (a) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665. (b) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

<sup>57</sup> Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.

<sup>58</sup> Almlöf, J.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070-4077.

<sup>59</sup> Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.

amélioration du résultat. Ces bases, tout comme les bases de Pople, sont contractées, bien que leur schéma de contraction diffère légèrement.

Une notation très générale permettant de décrire les bases contractées consiste à mettre entre parenthèses le nombre de gaussiennes associées à chaque type d'orbitales ( $s, p, d \dots$ ) puis de mettre entre crochets le nombre de contractions formées à partir de ces fonctions primitives. Dans cette notation, la base 6-31G( $d$ ) associée à un atome de la deuxième ligne est notée (10s,4p,1d)/[3,2,1], ce qui signifie que les orbitales de type  $s$  sont décrites par 10 primitives contractées en 3 jeux de fonctions, les orbitales de type  $p$  sont décrites par 4 primitives contractées en 2 jeux de fonctions et qu'une orbitale de type  $d$  est ajoutée sans être contractée. Cette notation sera utilisée pour décrire certaines bases associées aux électrons de valence (*vide infra*).

### III-3. Potentiels Effectifs

Pour les éléments situés au-delà de la troisième ligne du tableau périodique, il devient difficile, d'un point de vue numérique, de considérer tous les électrons explicitement et de décrire chaque orbitale par un jeu de fonctions de base, aussi simple soit-il.

Afin d'alléger les calculs, il est usuel d'avoir recours à des potentiels effectifs pour décrire les électrons de cœur. En effet, puisque les électrons internes sont très localisés autour du noyau, il paraît raisonnable de considérer qu'ils ne seront pas affectés par l'environnement moléculaire de l'atome. Les électrons de valence, quant à eux, sont délocalisés et participent à la formation des liaisons : ils doivent donc être traités explicitement. L'approche des potentiels effectifs consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et l'effet des électrons de cœur par un potentiel unique agissant sur les électrons de valence. Cela repose sur l'hypothèse que la séparation spatiale et énergétique entre les électrons de cœur et les électrons de valence est suffisante pour que leurs fonctions d'onde puissent être considérées comme indépendantes

$$\psi_{el} = \psi_{cœur} \cdot \psi_{valence}$$

Le potentiel effectif décrivant l'interaction cœur-valence peut être obtenu soit de manière empirique, c'est-à-dire paramétrés pour reproduire au mieux des résultats expérimentaux de référence, soit par des calculs *ab initio*.

Historiquement, la première approximation de ce potentiel est dite du cœur gelé (frozen-core approximation) et consiste à considérer la distribution des électrons de cœur comme inchangée quel que soit l'environnement de l'atome. Le potentiel est calculé pour l'atome isolé à partir de la configuration électronique de l'ion. Cependant, dans le formalisme de cette approche, la résolution de l'équation aux valeurs propres pour les électrons de valence implique toujours le calcul d'intégrales bi-électroniques cœur/valence et les calculs restent longs. Afin de pallier cela, des potentiels effectifs simulant l'effet des électrons de cœur sur la valence ont été introduits. Dans ces « pseudopotentiels », les électrons des couches internes ne sont pas traités explicitement mais sont considérés dans leur ensemble et seul leur effet sur les électrons des couches externes est pris en compte.

La méthode des pseudopotentiels consiste, outre le fait de substituer le terme d'interaction cœur/valence par un potentiel effectif appelé « pseudopotentiel atomique de cœur », à remplacer les orbitales de valence réelles par des pseudo-orbitales.

Il existe deux méthodes permettant d'optimiser les pseudopotentiels atomiques :

- l'approche « shape-consistent » dans laquelle les pseudo-orbitales sont choisies pour reproduire la forme des orbitales réelles dans la région de valence mais ont une forme polynomiale sans nœud dans la région de cœur. Le pseudopotentiel est alors extrait avec la condition de minimisation de l'énergie des pseudo-orbitales.
- l'approche « energy-consistent » dans laquelle l'information orbitalaire est ignorée et le pseudopotentiel est optimisé afin de reproduire des observables telles que l'énergie totale de l'atome, son potentiel d'ionisation, son affinité électronique... Notons ici que les pseudopotentiels de Stuttgart décrits plus loin ont été optimisés avec cette approche.

En pratique, ces deux approches conduisent à des résultats très similaires.

#### **III-4. Effets Relativistes**

Afin de simplifier la discussion, nous avons négligé jusqu'ici les effets relativistes (*cf.* I-1).<sup>60</sup> Si cette approximation est acceptable pour les éléments des premières lignes, elle conduit à des erreurs de plus en plus conséquentes à mesure que le numéro atomique augmente. Ainsi,

---

<sup>60</sup> Pour une discussion sur ces effets et leurs conséquences sur la chimie des éléments lourds, voir : (a) Pyykko, *P. Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594. (b) Pyykkö, *P. Chem. Rev.* **2012**, 112, 371-384.

à partir de la cinquième ou sixième ligne, un calcul qui ne prendrait pas en compte ces effets serait quantitativement *et* qualitativement très incorrect.

Les effets relativistes tirent leur origine de l'existence d'une vitesse limite indépendante du référentiel : la vitesse de la lumière,  $c$ . Les postulats d'Einstein (1905) ont donné un cadre à la relativité restreinte et les équations de Lorentz qui en découlent ont permis d'en exprimer les conséquences sur des grandeurs physiques telles que le temps, la masse, la longueur. De ces équations, il ressort notamment que la masse ressentie (appelée masse relativiste et notée  $m$ ) d'une particule de masse au repos  $m_0$  augmente avec sa vitesse  $v$  suivant

$$m = \gamma m_0$$

où  $\gamma$  est le facteur de Lorentz :  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$  et  $\beta = \frac{v}{c}$

Ainsi, tant que  $v \ll c$ , la masse reste quasi-inchangée et les effets relativistes peuvent être négligés sans problème. Pour les éléments les plus lourds, en revanche, la charge exercée par les protons constituant le noyau devient très importante et les électrons des couches internes s'en trouvent accélérés à une vitesse comparable à  $c$  : les effets relativistes sont alors à prendre en compte. Pour donner un aperçu de la vitesse radiale moyenne d'un électron, signalons qu'il est possible de l'approximer, pour un électron dans une orbitale 1s, par  $\langle v \rangle = Z \text{ au}$ . Pour le mercure, par exemple, cela conduit à un rapport entre  $v$  et  $c$  de 0,58 et donc un rapport entre la masse des électrons internes au repos et leur masse relativiste d'environ 1,2.

La prise en compte des effets relativistes requiert la résolution de l'équation de Dirac en lieu et place de l'équation de Schrödinger dans laquelle l'hamiltonien électronique relativiste est décrit comme

$$\hat{H}_{el}^{rel} = \sum_i^n \hat{h}_D(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{i' > i}^n \frac{1}{|r_i - r_{i'}|}$$

où  $\hat{h}_D(i)$  est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac<sup>61</sup> et vaut

$$\hat{h}_D(i) = c \hat{\alpha} \cdot \hat{P} + \hat{\beta} m c^2 + q \hat{V}$$

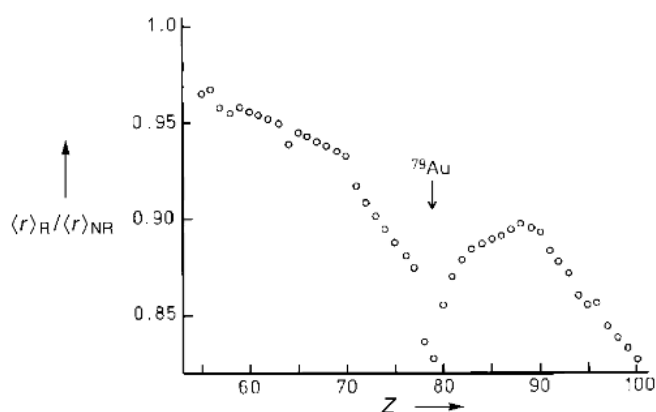
où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\hat{\alpha}$  et  $\hat{\beta}$  sont des matrices 2 x 2 qui peuvent s'écrire en terme de matrices de Pauli,  $m$  et  $q$  sont respectivement la masse et la charge de l'électron,

---

<sup>61</sup> Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1928**, 117, 610-624.

l'opérateur  $\hat{P}$  correspond à la quantité de mouvement mécanique et  $\hat{V}$  introduit le potentiel électrostatique nucléaire. La nouveauté par rapport à l'équation de Schrödinger est l'apparition de la variable de spin (à travers les matrices de Pauli) dans l'hamiltonien. Notons que quelques approximations supplémentaires permettent de faire apparaître deux grandes familles de corrections relativistes : les corrections scalaires d'une part et le couplage spin-orbite d'autre part. Ces différentes contributions vont avoir des conséquences importantes sur la structure électronique des éléments lourds :

- les couches internes se trouvent contractées et stabilisées en énergie ; cet effet, qualifié de direct, est observé pour toutes les orbitales  $s$  et, dans une moindre mesure, pour les orbitales  $p$ ,<sup>62</sup>
- les couches externes se trouvent étendues et déstabilisées en énergie ; cet effet, qualifié d'indirect puisqu'il est la conséquence du meilleur écrantage engendré par la contraction des orbitales internes, concerne les orbitales  $d$  et  $f$ ,<sup>63</sup>
- une interaction entre le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital apparaît ; cet effet est connu sous le nom de couplage spin-orbite et résulte en une levée de dégénérescence entre des niveaux de même  $l$ . Le couplage spin-orbite peut atteindre plusieurs électronvolts pour les électrons de valence des éléments les plus lourds.



**Figure III-2.** Rapport entre le rayon moyen de l'orbitale  $6s$  calculé avec ou sans prise en compte des effets relativistes pour les éléments de numéro atomique  $Z$  entre 55 et 100.

<sup>62</sup> La densité de probabilité de présence radiale pour une orbitale  $1s$  est maximale pour  $r = a_0$  et l'énergie de cette orbitale est proportionnelle à  $m$ . Sachant que  $a_0 \propto 1/m$ , il apparaît clairement qu'une augmentation de  $m$  aura comme conséquence la diminution du rayon moyen de l'orbitale ainsi que l'abaissement de son énergie. Il en va de même pour les orbitales  $s$  de nombre quantique principal  $n$  supérieur et pour les orbitales  $p$  ( $l = 1$ ).

<sup>63</sup> A noter que ces orbitales atomiques présentent une densité de probabilité de présence radiale très faible à proximité du noyau et ne subissent donc pas l'effet relativiste « direct ».

La magnitude des effets relativistes est maximale pour l'or (Figure III-2).<sup>60,64</sup>

Les effets relativistes sont à l'origine de nombreuses « anomalies » chimiques, parmi lesquelles se trouvent, notamment, la coloration jaune de l'or, l'état liquide du mercure à température et pression ambiantes, des différences de réactivité chimique entre des éléments d'une même colonne (or / argent ; indium / thallium ; étain / plomb)...

---

<sup>64</sup> Desclaux, J. P. *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, 12, 311-406.

## IV- Choix d'une Méthode de Calcul Adaptée

Les travaux présentés dans ce manuscrit se divisent en deux parties : la première partie traite de la catalyse à l'or et la seconde partie concerne la réactivité de complexes organolanthanidiques.

Une grande partie des calculs ont été réalisés à l'aide de Gaussian 03<sup>65</sup> et sont basés sur une résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Les effets relativistes n'ont pas été pris en compte explicitement mais introduits par le biais de pseudopotentiels relativistes pour les atomes lourds, notés RECP (pour « Relativistic Electron Core Pseudopotential »). Ces potentiels sont optimisés afin de reproduire l'influence indirecte des effets relativistes scalaires subis par les orbitales de cœur sur la forme et l'énergie des orbitales de valence. Le couplage spin-orbite, quant à lui, agit principalement sur les orbitales de valence. Il est partiellement introduit à travers l'optimisation des bases décrivant les électrons de valence mais n'a pas été considéré plus précisément dans nos calculs. Les bases et pseudopotentiels employés dans ce cas sont résumés dans le Tableau IV-1.

Nom	Définition	Type de Base	Atomes	Chapitre
<b>Bases de Pople [6-31G]</b>	simple zêta pour les orbitales de cœur et double zêta pour les orbitales de valence (+ polarisation + diffuse(s))	GTO	H et groupe principal	2 et 3
<b>Def2-QZVP</b>	<u>orbitales de cœur</u> : pseudopotentiel de Stuttgart <sup>66</sup> <u>orbitales de valence</u> : quadruple zêta + polarisation (9s8p6d3f1g)/[7s5p4d3f1g] <sup>67</sup>	GTO	Au	2
<b>SDD</b>	<u>orbitales de cœur</u> : pseudopotentiel de Stuttgart <sup>68</sup> <u>orbitales de valence</u> : double zêta + polarisation <sup>68,69</sup>	GTO	P	3

<sup>65</sup> Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 03, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

<sup>66</sup> Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141.

<sup>67</sup> Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.

<sup>68</sup> Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431-1441.

<sup>69</sup> Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 237-240.



<b>SDD Petit Cœur</b>	<u>orbitales de cœur</u> : pseudopotentiel de Stuttgart <sup>70</sup> <u>orbitales de valence</u> : (14s13p10d8f6g)/[10s8p5d4f3g] <sup>71</sup>	GTO	Sm, Tm	3
<b>SDD Grand Cœur</b>	<u>orbitales de cœur</u> : pseudopotentiel de Stuttgart <sup>72</sup> <u>orbitales de valence</u> : (7s6p5d1f)/[5s4p3d1f] <sup>72</sup>	GTO	Sm, Tm	3

**Tableau IV-1.** Bases et pseudopotentiels utilisés (Gaussian 03). GTO : fonction gaussienne.

Par ailleurs, le troisième chapitre comporte des calculs réalisés avec ADF 2012.<sup>73</sup> Ces calculs s'inscrivent dans le cadre de la résolution de l'équation de Dirac. Tous les électrons ont été considérés explicitement et les effets relativistes ont été introduits à travers l'utilisation de l'hamiltonien relativiste scalaire ZORA<sup>74</sup> (pour Zeroth-Order Regular Approximation). Les bases employées dans ce cas sont présentées dans le Tableau IV-2.

Nom	Définition	Type de Base	Atomes	Chapitre
<b>DZ</b>	double zêta <sup>75</sup> (excepté pour les orbitales 4f des Ln : triple zêta)	STO	C, H, Sm, P, Sr	3
<b>TZ2P</b>	double zêta pour les orbitales de cœur et triple zêta avec double polarisation pour les orbitales de valence <sup>76</sup>	STO	C, H, Sm, P, Sr	3

**Tableau IV-2.** Bases utilisées (ADF 2012). STO : fonction de Slater.

<sup>70</sup> Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730-1734.

<sup>71</sup> Cao, X.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7348-7355.

<sup>72</sup> (a) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441-450. (b) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173-194.

<sup>73</sup> (a) van Leeuwen, R.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1272-1281. (b) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.

<sup>74</sup> Filatov, M.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2295-2302.

<sup>75</sup> (a) Clementi, E.; Roetti, C. *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177-478. (b) Snijders, J. G.; Vernooijs, P.; Baerends, E. J. *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483-509. (c) McLean, A. D.; McLean, R. S. *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 197-381.

<sup>76</sup> van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.

La suite de ce chapitre est consacrée aux grandeurs accessibles par un calcul de chimie quantique et à leur relation avec les propriétés chimiques observables du système moléculaire.

## V- Grandeurs Thermodynamiques<sup>77</sup>

Toutes les méthodes de calcul de chimie quantique reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire qu'elles considèrent les électrons comme évoluant dans un champ de noyaux fixes. L'énergie électronique d'un système est donc calculée en fonction des coordonnées des noyaux  $\{R_i\}$  et l'ensemble de ces points constitue une surface appelée surface d'énergie potentielle. Par définition, une position d'équilibre est un minimum local de cette surface (point stationnaire d'ordre 0) tandis qu'un état de transition est un point selle reliant deux positions d'équilibre (point stationnaire d'ordre 1).

La nature des extrema est vérifiée par un calcul des fréquences de vibration. Une molécule non-linéaire composée de  $N$  noyaux possède  $3N - 6$  modes normaux de vibration. Chaque mode de vibration est associé à une déformation  $q_i$  de la géométrie qui modifie l'énergie du système. Dans l'approximation harmonique, cette variation d'énergie vaut  $E = \frac{1}{2} k_i q_i^2$  (où  $k_i$  est la constante de force associée à la déformation). Par ailleurs, la déformation  $q_i$  est associée à une fréquence de vibration définie comme  $\nu_i = (2\pi)^{-1} \sqrt{k_i/\mu_i}$  (où  $\mu_i$  est la masse réduite). Toute déformation autour d'un point stationnaire est caractérisée par

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$$

- si le point stationnaire est d'ordre 0, alors

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} = k_i > 0, \text{ autrement dit toutes les fréquences de vibration } \nu_i \text{ sont positives}$$

- si le point stationnaire est d'ordre 1, alors

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_{i \neq r}^2} > 0 \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial q_r^2} < 0, \text{ autrement dit toutes les fréquences sont positives excepté } \nu_r$$

Un état de transition correspond donc à un maximum d'énergie selon une déformation et à un minimum selon toutes les autres. La déformation suivant laquelle ce point est un

---

<sup>77</sup> Ochterski, J. W. [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm)

maximum est appelée coordonnée réactionnelle. En suivant le vecteur propre associé à sa fréquence, il est possible de connecter l'état de transition aux deux positions d'équilibre qu'il relie. Cette méthode est appelée méthode de la Coordonnée Intrinsèque de Réaction et sera notée IRC par la suite.<sup>78</sup> Elle a été utilisée au cours de cette thèse afin de vérifier la connectivité de tous les états de transition présentés.

Par ailleurs, les calculs de fréquence donnent accès aux grandeurs thermodynamiques du système. Les contributions qu'ils permettent de calculer ainsi qu'une partie des approximations sous jacentes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

### V-1. Energie Interne et Enthalpie

L'énergie interne d'un système moléculaire se décompose en une somme de contributions électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle auxquelles s'ajoute la correction au point zéro (ZPE) :

$$E = E_{el} + ZPE + E_{vib} + E_{rot} + E_{transl}$$

L'énergie électronique est l'énergie obtenue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. La correction au point zéro permet de prendre en compte l'énergie vibrationnelle résiduelle qui persiste à 0 K. En effet, puisque l'énergie d'un mode normal de vibration  $i$  de fréquence  $\nu_i$  est donnée par

$$E_i = h\nu_i\left(i + \frac{1}{2}\right)$$

alors l'énergie du mode fondamental de vibration ( $i = 0$ ) ne peut pas être nulle, et ce quel que soit la température du système. Le ZPE ajouté à l'énergie électronique donne l'énergie interne du système à 0 K, notée  $E_0$ .

$$E_0 = E_{el} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} h\nu_i$$

Pour obtenir l'énergie interne du système à une température plus élevée, il faut ajouter les contributions vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. A température ambiante, la population des niveaux vibrationnels excités est faible et peut être négligée (c'est sous entendu dans le calcul du ZPE). En revanche, la population des niveaux rotationnels et

---

<sup>78</sup> Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363-368.

translationnels excités doit être prise en compte, même à basse température. Pour cela, il faut se placer dans le formalisme de la physique statistique et introduire la fonction de partition moléculaire  $q(V, T)$ . Cette fonction contient les informations relatives à la probabilité de réalisation de chaque micro-état  $k$  du système et permet ainsi d'extraire les grandeurs thermodynamiques.

$$q(V, T) = \sum_{k \text{ accessible}} e^{-E_k/k_B T}$$

La fonction de partition  $q(V, T)$  est définie comme le produit des fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle

$$q(V, T) = \prod_x q_x = q_{vib} \cdot q_{rot} \cdot q_{transl}$$

La contribution de chaque fonction de partition à l'énergie interne est donnée par

$$E_x = RT^2 \left( \frac{\partial \ln(q_x)}{\partial T} \right)_V$$

Sans entrer dans les détails, précisons que la contribution énergétique des mouvements vibrationnels, rotationnels et translationnels vaut, respectivement,

$$E_{vib} = R \sum_K \frac{h\nu_K}{k_B} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_K/k_B T} - 1} \right)$$

$$E_{rot} = E_{transl} = \frac{3}{2} RT$$

L'enthalpie du système est alors accessible puisque

$$H = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{transl} + RT$$

## V-2. Enthalpie Libre

L'enthalpie libre du système est définie comme

$$G = H - TS$$

Par analogie à l'énergie interne, l'entropie se décompose en une somme de contributions des fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. Chaque contribution est donnée par

$$S_x = R \left( 1 + \ln(q_x) + T \left( \frac{\partial \ln(q_x)}{\partial T} \right)_V \right)$$

Notons que l'expression de l'entropie fait intervenir le terme  $\ln(q_x)$  dont le calcul requiert certaines approximations. Par exemple, le calcul de la contribution translationnelle passe par la loi des gaz parfaits pour estimer le volume qui apparaît dans la fonction de partition associée. Cette approximation est à l'origine d'une surestimation importante de l'entropie lors de la modélisation de réactions qui ont lieu en solution.

Le problème ne se pose pas pour le calcul des contributions à l'énergie interne puisque cette dernière fait intervenir une dérivée partielle dans laquelle V est considéré constant.

Il n'existe pas de méthode parfaite pour estimer l'entropie en solution à partir d'un calcul réalisé en phase gazeuse. Toutefois, des « corrections » variées ont été proposées :

- Martin calcule l'entropie translationnelle en remplaçant la pression standard (1 atm) par une pression reflétant les conditions expérimentales (solution aqueuse,  $P = 1354$  atm),<sup>79</sup>
- Sakaki néglige les mouvements rotationnels et translationnels, dont la contribution entropique en phase condensée est faible,<sup>80</sup>
- Tobisch, et très récemment Adamo, approxime l'entropie en solution à 2/3 de sa valeur en phase gazeuse pour les étapes d'association ou de dissociation,<sup>81,82</sup>
- Maseras additionne l'entropie calculée en phase gazeuse à l'énergie de solvation.<sup>83</sup>

### V-3. Approximations

Les calculs de fréquences de vibration sont effectués dans l'approximation harmonique, c'est-à-dire qu'ils s'appuient sur l'hypothèse que la surface d'énergie potentielle aux alentours des points stationnaires est assimilable à une parabole. Si cette approximation est valable dans la plupart des cas, elle est insuffisante pour des surfaces très plates ou des potentiels fortement anharmoniques.

---

<sup>79</sup> Martin, R. L.; Hay, P. J.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565-3573.

<sup>80</sup> (a) Sakaki, S.; Takayama, T.; Sumimoto, M.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3332-3348. (b) Sumimoto, M.; Iwane, N.; Takahama, T.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10457-10471.

<sup>81</sup> Tobisch, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3113-3126.

<sup>82</sup> Di Tommaso, S.; Tognetti, V.; Sicilia, E.; Adamo, C.; Russo, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9875-9883.

<sup>83</sup> Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 3647-3658.

Une autre approximation, mentionnée plus haut, consiste à négliger la contribution des états électroniques excités pour ne considérer que celle de l'état fondamental. De façon générale, cette approximation ne pose pas de problème. Cependant, quand le système possède des états électroniques excités de faible énergie, il peut arriver qu'elle soit la cause d'erreurs importantes.

Enfin, la transposition de valeurs thermodynamiques calculées en phase gazeuse à des réactions ayant lieu en phase condensée est une difficulté récurrente, pour laquelle il n'existe pas, à l'heure actuelle, de solution idéale.

#### **V-4. Inclusion des Effets de Solvant**

Les interactions d'un soluté avec le solvant environnant peuvent avoir une influence sur sa géométrie, son énergie ou encore sa réactivité. Il existe deux types d'approches permettant de prendre en compte ces interactions : soit le solvant est traité explicitement, molécule par molécule, soit son influence est modélisée à l'aide d'un continuum.<sup>84</sup> Afin de limiter les temps de calcul, nous avons privilégié cette seconde approche, dite implicite, et choisi le modèle PCM (Modèle du Continuum Polarisable).<sup>85</sup> Ce modèle repose sur un hamiltonien effectif intégrant un opérateur d'interaction soluté-solvant noté  $\hat{V}$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \text{ dans le vide ;}$$

$$(\hat{H} + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle \text{ en solution.}$$

Dans le modèle PCM, le terme noté  $\hat{V}$  est exprimé comme une distribution de charges apparentes sur la surface d'une cavité définie autour du soluté. Le solvant est considéré comme étant homogène et polarisable. Il est caractérisé par sa constante diélectrique  $\epsilon$ . Plusieurs termes contribuent à l'enthalpie libre de solvation :

- un terme de répulsion introduisant les forces répulsives entre électrons,
- un terme de dispersion incluant la polarisation dynamique des distributions de charges (la somme de ces deux termes correspond aux forces de van der Waals),
- un terme électrostatique résultant de l'interaction entre le solvant et le soluté et prenant

---

<sup>84</sup> Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.

<sup>85</sup> (a) Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151-5158. (b) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032-3041. (c) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253-260.

- en compte la polarisation statique des distributions de charges,
- un terme de cavitation résultant de la formation d'une cavité dans le solvant.

Toute la difficulté de cette approche réside dans la définition de la cavité. Dans le modèle PCM, cette cavité est construite à partir de sphères centrées sur chaque atome. Le rayon de ces sphères correspond au rayon de van der Waals. Dans notre cas, nous avons considéré les valeurs proposées par Bondi.<sup>86</sup> Des sphères additionnelles sont ajoutées entre les atomes pour lisser la surface. La surface obtenue est ensuite discrétisée en petits éléments appelés *tessera*. Enfin, les charges induites par le soluté sont réparties sur la surface.

En règle générale, il est nécessaire de prendre en compte l'influence du solvant lorsque celui-ci est polaire ou que les espèces étudiées sont chargées. Par conséquent, ces effets ont été introduits lors de l'étude des complexes d'or (I) par le biais de la méthode PCM (*cf.* Chapitre 2). Précisons que les calculs PCM ont été réalisés sur les structures optimisées en phase gazeuse. En revanche, dans le cas de solvants apolaires et de solutés neutres, l'influence du solvant est souvent faible. Pour cette raison, l'étude des complexes organolanthanidiques (*cf.* Chapitre 3) a été réalisée sans inclure les effets de solvant. Néanmoins, il est courant que le solvant joue également le rôle de ligand pour ces complexes. Le cas échéant, les molécules coordonnées ont été considérées explicitement.

---

<sup>86</sup> Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.

## VI- Réactivité Chimique et Cinétique

L'approche statique à la réactivité chimique consiste à déterminer le chemin d'énergie minimale conduisant des réactifs aux produits et passant éventuellement par des espèces intermédiaires. Cette approche est la plus utilisée pour décrire une réaction chimique et c'est celle que nous avons choisi pour nos études. Notons toutefois que son application est valable dans le cadre de surfaces de potentielles quasi-harmoniques. Lorsque la surface est trop anharmonique ou plate, il peut être nécessaire de passer par une approche dynamique, c'est-à-dire de réintroduire le paramètre temporel dans le calcul de l'énergie potentielle du système. Récemment, une étude comparant les résultats obtenus par les approches statistique et dynamique a été présentée par Maron *et al.*<sup>87</sup> Cette étude traite de la réaction d'un complexe de lanthane,  $\text{Cl}_2\text{LaH}$ , avec du dihydrogène. Les auteurs mettent en évidence une surestimation de l'énergie associée à l'état de transition par l'approche statique. L'erreur commise est de 10% pour une barrière d'activation de 15 kcal/mol et va jusqu'à 30% pour une barrière d'activation de 9 kcal/mol. Autrement dit, l'approche statique devient discutable lorsque l'énergie d'activation est inférieure à une dizaine de kcal/mol.

L'approche statique à la réactivité chimique permet de relier les valeurs thermodynamiques, obtenues par le calcul des fréquences de vibration, à une constante de vitesse et donc d'obtenir des informations sur la cinétique de la réaction. Dans le cadre de la théorie de l'état de transition, cette relation apparaît dans l'équation d'Eyring<sup>88</sup>

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

où  $k$  est la constante de vitesse associée à une réaction transformant un réactif A en un produit B,  $\Delta G^\ddagger$  est l'enthalpie libre d'activation (énergie nécessaire à la formation du « complexe activé »  $\text{AB}^\ddagger$ ) et  $\kappa$  est un coefficient de transmission qui rend compte du fait que toutes les vibrations ne sont pas efficaces vis-à-vis de la conversion de  $\text{AB}^\ddagger$  en B. Cette théorie postule l'existence, à tout instant, d'un quasi équilibre entre les réactifs A et les complexes activés  $\text{AB}^\ddagger$ . La probabilité de former  $\text{AB}^\ddagger$  dans le milieu est alors déterminée par la mécanique statistique.

---

<sup>87</sup> Raynaud, C.; Daudey, J.-P.; Jolibois, F.; Maron, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 101-105.

<sup>88</sup> Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.



Dans le cas d'un cycle catalytique, la stabilité relative des intermédiaires réactionnels a également son importance (par exemple, s'il existe un intermédiaire de basse énergie sur la surface de potentielle, sa concentration va influencer la cinétique de la réaction). Pour prendre cela en considération, Shaik a récemment développé un modèle, appelé Energetic Span Model, pour le calcul des paramètres cinétiques de réaction.<sup>89</sup> Ce modèle n'a pas été utilisé à proprement parler dans cette thèse, mais certains concepts qui en découlent ont inspiré nos discussions.

De façon générale, une réaction associée à une barrière d'activation de 20 à 25 kcal/mol peut être considérée comme une réaction rapide à température ambiante dans la mesure où la formation du produit est thermodynamiquement favorable ( $\Delta_r G^0 < 0$ ). En revanche, une barrière d'activation est de l'ordre de 30 kcal/mol est associée à une réaction lente à température ambiante ou nécessitant un léger chauffage (50-60°C).

---

<sup>89</sup> (a) Kozuch, S.; Amatore, C.; Jutand, A.; Shaik, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 2319-2330. (b) Kozuch, S.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101-110.

## VII- Méthodes d'Analyse de Populations

La charge totale d'une molécule est naturellement répartie sur tous les atomes qui la constituent. Chaque atome est ainsi porteur d'une charge partielle, aussi appelée charge atomique, qui dépend de sa nature et de son environnement.

Si la notion de charges partielles est très utile pour interpréter la réactivité d'une espèce chimique, elle n'en reste pas moins délicate à formuler d'un point de vue théorique puisque celles-ci ne correspondent à aucune grandeur observable. Il existe bien des données expérimentales qui leur sont régulièrement associées, comme le déplacement chimique en RMN  $^{13}\text{C}$  ou le moment dipolaire, mais ces quantités ne donnent pas accès à des valeurs « exactes ».<sup>90</sup> En revanche, il existe de nombreux modèles théoriques permettant de calculer les charges partielles. Tous ces modèles reposent sur une partition de la population électronique entre les atomes du système. Le choix du schéma de partition est crucial puisque c'est lui qui définit, *in fine*, la qualité de la distribution de charges obtenue.<sup>91</sup>

Les paragraphes suivants ont pour objet de donner un aperçu général des méthodes d'analyse employées au cours de cette thèse.

### VII-1. Méthodes Basées sur les Orbitales Moléculaires

#### VII-1. a) Analyse de Population de Mulliken

En 1955, Mulliken propose une première approche pour le calcul de charges partielles.<sup>92</sup> L'approche qu'il propose à l'époque se distingue par sa simplicité numérique et conceptuelle et reste l'une des plus utilisées aujourd'hui.

La charge de Mulliken portée par l'atome  $i$  est définie comme la différence entre la population électronique de l'atome isolé ( $Z_i$ ) et celle de l'atome au sein de la molécule. Cette dernière est définie comme la somme des électrons situés dans les orbitales atomiques centrées sur  $i$  et la moitié des électrons situés dans les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques centrées sur  $i$ .

---

<sup>90</sup> Gonthier, J. F.; Steinmann, S. N.; Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4671-4687.

<sup>91</sup> En réalité, il ne s'agit pas tant de la qualité des résultats que de leur pertinence par rapport à un problème donné.

<sup>92</sup> Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833-1840.

Sa formulation mathématique est donc

$$q_i = Z_i - \left[ \sum_{\mu \in i} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} (DS)_{\mu\nu} \right]$$

où S est la matrice des recouvrements, D est la matrice densité et  $\mu$  désigne une fonction de base quelconque (la somme des fonctions  $\mu \in i$  correspond à la base décrivant l'atome  $i$ ).

Les résultats de l'analyse de Mulliken sont très dépendants des bases utilisées pour la description des orbitales atomiques. Mulliken lui-même reconnaît que cette instabilité constitue une sérieuse limitation à sa méthode.<sup>93</sup> Une autre faiblesse de l'analyse de Mulliken provient de la répartition arbitraire des électrons situés dans les orbitales moléculaires. En effet, ces derniers sont attribués pour moitié à un atome et pour moitié au second, sans tenir compte de l'extension spatiale des orbitales moléculaires. Par conséquent, plus la base est étendue, moins l'analyse de Mulliken est fiable. Les composés présentant des liaisons fortement ioniques sont également mal décrits.<sup>94</sup> En revanche, l'analyse de Mulliken se montre peu dépendante de la corrélation électronique puisqu'elle conduit à des résultats similaires quel que soit la méthode de calcul utilisée (Hartree-Fock, B3LYP, MP2, QCISD).<sup>95</sup>

#### VII-1. b) Analyse de Population Naturelle (NPA)

En 1985, Reed, Weinstock et Weinhold proposent d'améliorer l'analyse de Mulliken en projetant la densité électronique, non plus sur les orbitales atomiques construites à partir des fonctions de base, mais sur un jeu d'orbitales atomiques « naturelles ».<sup>96</sup> Ces orbitales décrivent l'atome dans son environnement moléculaire et remplacent ainsi les orbitales atomiques « classiques ». Cette astuce permet de s'affranchir de la dépendance aux fonctions de base puisque celles-ci n'interviennent plus dans la construction des orbitales atomiques. De plus, les orbitales atomiques naturelles constituent une base orthonormée qui impose à la population électronique d'être positive (contrairement à l'analyse de Mulliken). La construction mathématique des orbitales atomiques naturelles est complexe et ne sera pas développée ici.

---

<sup>93</sup> Politzer, P.; Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5135-5136.

<sup>94</sup> "Mulliken populations involving Li compounds are wholly unreliable and should not be given serious consideration." Collins, J. B.; Streitwieser, A. *J. Comput. Chem.* **1980**, *1*, 81-87.

<sup>95</sup> De Proft, F.; Martin, J. M. L.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 393-401.

<sup>96</sup> Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.

Les différentes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques naturelles (NAO) conduisent à la formation d'orbitales hybrides naturelles (NHO) centrées sur chaque atome, dont le recouvrement définit des orbitales naturelles de liaison (NBO).<sup>97</sup> La construction de ces dernières se fait en considérant une structure de Lewis proche de la structure électronique de la molécule (les conditions étant que les NAO doublement occupées sont des paires libres centrées sur chaque atome, les NAO simplement occupées sont les orbitales responsables des liaisons et les NAO non occupées sont des orbitales vacantes). Enfin, les phénomènes d'hyperconjugaison (interactions donneur-accepteur entre NBO occupées et vacantes) sont traités comme une perturbation de la structure de Lewis « idéale ». Cette dernière analyse conduit à la construction d'orbitales moléculaires naturelles localisées (NLMO), dont la forme est voisine de celle des NBO parents.

Il est à noter que la méthode NBO n'est pas adaptée à l'utilisation de pseudopotentiels « grand cœur » possédant un nombre impair d'électrons. Pour contourner cette difficulté, nous avons, le cas échéant, effectué les analyses de liaison en suivant la technique proposée par Brady *et al.*, c'est-à-dire en remplaçant le lanthanide considéré par un atome de lanthane.<sup>98</sup>

## VII-2. Méthode Basée sur le Moment Dipolaire (APT)

L'idée d'utiliser le moment dipolaire pour évaluer les charges partielles d'une molécule est relativement intuitive. En effet, ce dernier étant la conséquence de la non-coïncidence des centres de gravité des charges positives et négatives, sa définition fait directement appel à la notion de charges partielles (le moment dipolaire d'une molécule diatomique AB vaut  $\|\vec{\mu}\| = q\|\vec{r}_{AB}\|$  où  $q$  est la charge partielle). Dans le cas de molécules polyatomiques, le moment dipolaire total est défini comme la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison entre les atomes pris deux à deux. L'intérêt de cette quantité vient du fait qu'elle est accessible expérimentalement. Ainsi, construire un modèle théorique permettant de calculer les charges partielles à partir du moment dipolaire présenterait l'avantage considérable de donner des valeurs comparables avec l'expérience.

---

<sup>97</sup> Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926.

<sup>98</sup> Brady, E. D.; Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Keogh, D. W.; Poli, R.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6682-6690.

En 1989, Cioslowski propose d'utiliser les tenseurs polaires atomiques pour calculer les charges partielles d'une molécule.<sup>99</sup> Les composants de ces tenseurs sont définis comme les dérivées partielles des moments dipolaires par rapport aux coordonnées cartésiennes.

$$V^{APT} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z} \end{pmatrix}$$

La charge partielle de l'atome A s'exprime alors comme la moyenne de la trace du tenseur qui lui est associé (les coordonnées de *i* sont notées  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ ).

$$q_i = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_i} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_i} \right)$$

Cette définition de la charge partielle est connue sous le nom de GAPT (pour Generalized Atomic Polar Tensor). Contrairement à l'analyse de Mulliken, cette définition ne fait plus intervenir les fonctions de base. Les résultats obtenus sont donc moins sensibles à ce paramètre (une dépendance aux fonctions de base subsiste mais elle provient du fait que les bases utilisées sont incomplètes). En revanche, les charges APT sont affectées par la corrélation électronique, bien que l'utilisation d'une fonctionnelle hybride telle que B3LYP suffise à introduire la majorité de ces effets sur les charges partielles.<sup>95</sup>

Un des reproches souvent formulé à l'égard de l'analyse APT porte sur l'interprétation chimique des charges qu'elle fournit. En effet, celles-ci étant calculées à partir d'une grandeur physique, elles sont parfois en contradiction avec l'intuition chimique.

### VII-3. Méthodes Basées sur la Densité Electronique

Avec le succès de la DFT, de nouvelles méthodes de partition de la population électronique ont vu le jour. Ces méthodes ne reposent plus sur une projection de la fonction d'onde moléculaire mais sur une intégration numérique de la densité électronique, ce qui les rend peu sensibles aux fonctions de base.

<sup>99</sup> Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333-8336.

VII-3. a) Charges Atomiques de Hirshfeld

En 1977, Hirshfeld propose de définir une molécule hypothétique, appelée promolécule, construite par superposition d'atomes hypothétiques de symétrie sphérique, les proatomes, dont les coordonnées spatiales sont les mêmes que celles des vrais atomes.<sup>100</sup> La différence entre la densité électronique « réelle » et celle de la promolécule correspond à la déformation de la densité électronique induite par la formation des liaisons entre les atomes. L'intégration de cette différence donne accès aux charges atomiques de Hirshfeld. Pour cela, les volumes d'intégration atomiques sont définis à l'aide d'une fonction de poids  $w_i$  représentant la contribution de l'atome  $i$  à la densité totale de la promolécule.

$$q_i = Z_i - \int_{-\infty}^{\infty} w_i(r) \Delta \rho(r) dr \quad \text{avec} \quad w_i(r) = \frac{\rho_i^{\text{proatome}}(r)}{\sum_n \rho_n^{\text{proatome}}(r)}$$

Toutefois, cette approche repose sur le choix arbitraire des densités électroniques associées aux proatomes. Pour une molécule neutre, ces densités correspondent par défaut aux atomes neutres. Davidson et Chakravorty ont mis évidence une influence directe de ce choix sur le calcul des charges puisque, dans le cas du diazote, ils obtiennent des charges aberrantes lorsqu'ils construisent la promolécule à partir de fragments ioniques (ils trouvent  $\pm 0,54$  électrons sur chaque azote).<sup>101</sup> De façon générale, il semblerait que les charges de Hirshfeld soient proches de la référence utilisée pour leur calcul.<sup>102</sup> Enfin, un autre point négatif est que la somme des charges partielles obtenues par cette approche est différente de la charge totale de la molécule (la marge d'erreur est de l'ordre de 1% et provient de l'intégration numérique).

VII-3. b) Charges Atomiques de Bader

Une alternative à ce schéma de partition a été proposée par Bader dans le cadre de la théorie des atomes dans les molécules (AIM, pour Atoms in Molecules).<sup>103</sup> Cette théorie se fonde sur une approche topologique de la liaison chimique et sera discutée à la partie VIII-4. Le cadre mathématique de cette théorie permet, entre autre, de partitionner l'espace en

---

<sup>100</sup> Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-138.

<sup>101</sup> Davidson, E. R.; Chakravorty, S. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 319-330.

<sup>102</sup> Pendás, A. M.; Blanco, M. A.; Francisco, E. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 161-184.

<sup>103</sup> (a) Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9-15. (b) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford Science Publications, **1990**.

« bassins » atomiques. L'intégration de la densité électronique sur ces bassins, notés  $\Omega$ , donne directement accès aux charges partielles :

$$q_i = Z_i - \int_{\Omega_i} \rho(r) dr$$

Cette approche est très satisfaisante d'un point de vue conceptuel puisque la densité électronique est une observable et qu'il va donc être possible de travailler à partir de données expérimentales (par exemple, à partir de la densité électronique obtenue par diffraction des rayons X).<sup>104</sup> En revanche, les charges qu'elle fournit souffrent du même défaut que les charges APT : leur signification physique ne pose aucun problème, mais leur interprétation chimique est parfois délicate. Une étude de Wiberg concernant l'évolution des propriétés électroniques d'une série de méthyles substitués illustre bien ce propos.<sup>105</sup> Les résultats de cette étude montrent une exagération de la variation de l'électronégativité des substituants (H, carbonyle, nitrile...). Une interprétation de cette tendance met en cause une trop grande corrélation entre la taille de l'atome et la taille du bassin atomique calculé (le volume d'intégration croît plus vite que l'électronégativité de l'atome).<sup>106</sup>

---

<sup>104</sup> Pour une discussion sur ce point, voir : Coppens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6810-6811.

<sup>105</sup> Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504-1518.

<sup>106</sup> Perrin, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2865-2868.

## VIII- Description de la Liaison Chimique

### VIII-1. Du Modèle de Lewis à nos Jours

La liaison chimique telle qu'elle est définie aujourd'hui trouve ses origines dans les travaux de Lewis. En 1916, ce dernier présente une théorie selon laquelle la liaison chimique résulte de la mise en commun d'électrons entre deux atomes.<sup>107</sup> Dans cet article historique, il postule que l'atome peut se décomposer en deux parties : d'une part, un noyau chargé positivement, insensible à l'environnement chimique, qu'il nomme « kernel » (ce noyau englobe le noyau atomique et les électrons de cœur, chimiquement inertes) et d'autre part, une couche externe chargée négativement, qu'il appelle « shell » (cette couche comprend les électrons de valence). Il postule que deux « shells » peuvent s'interpénétrer, de sorte que, selon ses propres termes, « an electron may form a part of the shell of two different atoms and cannot be said to belong to either one exclusively ».

Heitler et London sont les premiers à faire le lien entre les postulats précédents et la mécanique quantique. En 1927, ils parviennent à quantifier l'énergie de liaison de la molécule de dihydrogène et à prédire sa distance d'équilibre en se basant sur l'équation de Schrödinger.<sup>108</sup> Le modèle de Lewis, associé à la théorie de la liaison covalente développée par Heitler et London, donne finalement naissance à la théorie de la liaison de valence.<sup>109</sup> A la fin des années 20, Pauling contribue au développement de cette théorie en introduisant les notions de résonance et d'hybridation orbitale.<sup>110</sup>

Parallèlement à ces travaux, Hund<sup>111</sup> et Mulliken<sup>112</sup> proposent d'étendre le modèle de Bohr au problème moléculaire. Ils construisent ainsi des fonctions d'onde monoélectroniques, analogues aux orbitales atomiques, rendant compte de l'environnement chimique des atomes. En 1929, Lennard Jones présente la première utilisation quantitative de la théorie de Hund-Mulliken,<sup>113</sup> et participe ainsi à la construction de la théorie des orbitales moléculaires.<sup>114</sup>

---

<sup>107</sup> Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762-785.

<sup>108</sup> Heitler, W.; London, F. *Z. Phys.* **1927**, 44, 455-472.

<sup>109</sup> Shaik, S.; Hiberty, P. C. *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*, Wiley, **2008**.

<sup>110</sup> Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, **1939**.

<sup>111</sup> Hund, F. *Z. Physik*, **1928**, 51, 759-795.

<sup>112</sup> Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186-222.

<sup>113</sup> Lennard-Jones, J. E. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 668-686.

<sup>114</sup> Jean, Y. *An Introduction to Molecular Orbitals*, Oxford University Press, **1993**.



La théorie des orbitales moléculaires et la théorie de la liaison de valence ont longtemps été considérées comme concurrentes.<sup>115</sup> Nous savons depuis que ces deux théories sont en réalité complémentaires et ne diffèrent que par les hypothèses sur lesquelles elles reposent.<sup>11</sup> Elles conduisent à la même fonction d'onde moléculaire exacte dès lors que la corrélation électronique est correctement prise en compte.

La fonction d'onde moléculaire restant un objet mathématique difficile à relier aux propriétés chimiques du système, il a été développé de nombreux outils d'analyse permettant l'obtention d'informations relatives à la structure électronique et la réactivité du système étudié. Ces méthodes se divisent en deux catégories : celles basées sur une analyse de la fonction d'onde elle-même (*cf.* VIII-2 et VIII-3) et celles basées sur l'analyse de la densité électronique qui lui est associée (*cf.* VIII-4).

## VIII-2. Analyse par Décomposition de Charge (CDA)

En 1995, Frenking propose un schéma de partition permettant d'analyser les interactions métal-ligand présentes au sein de complexes de métaux de transition.<sup>116</sup> Il s'appuie pour cela sur les concepts développés par Dewar, Chatt et Duncanson<sup>117</sup> et propose d'interpréter l'interaction orbitale entre deux fragments A et B en termes de donation de A vers B, de rétrodonation de B vers A et de répulsion électronique. Son idée n'est pas de décrire la liaison chimique entre A et B d'un point de vue physique ou énergétique mais de regarder l'interaction orbitale qui résulte de la combinaison linéaire des orbitales de fragment de A et de B à une géométrie donnée.

La densité électronique totale peut s'exprimer sur la base des orbitales moléculaires  $\phi_i$  ou des orbitales de fragment  $\chi_i$  comme

$$\rho = \sum_i m_i \phi_i^* \phi_i = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} m_i c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu}$$

où  $m_i$  désigne l'occupation électronique de chaque orbitale moléculaire  $\phi_i$ . L'intégration de la densité électronique sur tout l'espace correspond à la population électronique totale  $n$  associée au système moléculaire.

---

<sup>115</sup> Droin-Oger, M.-D. Thèse de Doctorat, **2003**, disponible sur <http://marie-dominique.oger.pagesperso-orange.fr>

<sup>116</sup> Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352-9362.

<sup>117</sup> (a) Dewar, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c79. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.

$$n = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} m_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$$

Frenking propose de définir la donation de A vers B comme le nombre d'électrons situés dans des orbitales moléculaires construites par combinaison linéaire d'orbitales occupées centrées sur A et d'orbitales vacantes centrées sur B.

$$d = \sum_i \sum_k^{occ.A} \sum_n^{vac.B} m_i c_{ki} c_{ni} \langle \chi_k | \chi_n \rangle$$

Il définit de même la rétrodonation de B vers A comme le nombre d'électrons situés dans des orbitales moléculaires construites par combinaison linéaire d'orbitales occupées centrées sur B et d'orbitales vacantes centrées sur A.

$$b = \sum_i \sum_l^{occ.B} \sum_m^{vac.A} m_i c_{li} c_{mi} \langle \chi_l | \chi_m \rangle$$

Enfin, il définit la répulsion électronique comme le nombre d'électrons situés dans des orbitales moléculaires construites par interactions entre orbitales occupées centrées sur les deux fragments A et B

$$r = \sum_i \sum_k^{occ.A} \sum_l^{occ.B} m_i c_{ki} c_{li} \langle \chi_k | \chi_l \rangle$$

La valeur de  $r$  est toujours négative et correspond au nombre d'électrons repoussés vers des régions sans recouvrement orbitalaire entre A et B : il s'agit donc d'un terme de polarisation. La population électronique restante est généralement notée  $\Delta$ . Celle-ci doit être faible pour que la description de l'interaction entre A et B en termes de donation et de rétrodonation soit justifiée et que le modèle puisse être considéré comme valide.<sup>118</sup>

### VIII-3. Analyse par Décomposition d'Energie (EDA)

Morokuma propose, dès les années 70, de partitionner l'énergie d'interaction métal-ligand en une somme de contributions énergétiques associées à des phénomènes physiques différents.<sup>119</sup> Comme précédemment, le complexe d'intérêt est découpé en fragments.

---

<sup>118</sup> Pidun, U.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 269-278.

<sup>119</sup> (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236-1244. (b) Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 294-300.

L'énergie d'interaction entre ces fragments,  $\Delta E_{int}$ , est définie comme la différence entre l'énergie totale du complexe et la somme des énergies des fragments isolés (pris dans leur état électronique fondamental et en considérant leur géométrie au sein du complexe).

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb}$$

où  $\Delta E_{elec}$  correspond à l'interaction électrostatique classique entre les distributions de charge des fragments isolés,  $\Delta E_{pauli}$  introduit l'énergie d'échange résultant de la superposition des distributions de charge des fragments isolés et  $\Delta E_{orb}$  contient les différentes interactions orbitales entre les fragments au sein du complexe (donation et rétrodonation, polarisation, appariement électronique).

En parallèle, Ziegler et Rauke développent un schéma de partition analogue basé sur une expression alternative de l'énergie d'interaction totale.<sup>120</sup>

La méthode d'analyse EDA implémentée sur le logiciel ADF repose sur l'ensemble des travaux mentionnés ci-dessus. Celle-ci a été utilisée, dans le cadre de cette thèse, afin d'obtenir des informations sur la nature des interactions métal-ligand dans deux complexes de samarium (II) ainsi que dans un complexe parent de strontium (II) (cf. Chapitre 3).

#### VIII-4. Approche Topologique de la Liaison Chimique<sup>121</sup>

Les deux méthodes d'analyse de la liaison chimique exposées ci-après reposent sur une analyse topologique de la densité électronique. Avant de les détailler, nous introduirons quelques notions d'analyse topologique des systèmes dynamiques.

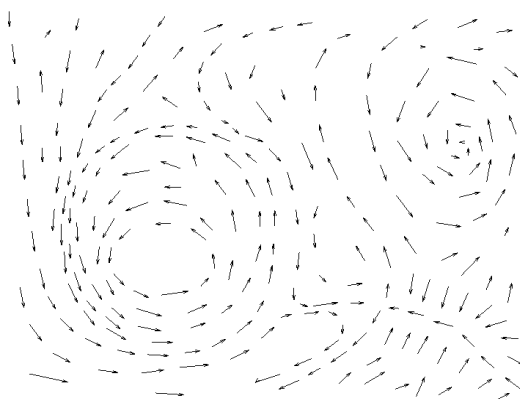
##### VIII-4. a) Analyse Topologique de Systèmes Dynamiques

Les champs de vecteurs sont couramment utilisés en physique pour modéliser les systèmes dynamiques (Figure VIII-1). Chaque point de l'espace est associé à un vecteur et les lignes de champ sont définies comme les tangentes de ces vecteurs suivant une trajectoire. Lorsque le champ de vecteurs considéré est un champ de gradient, chaque vecteur dérive de la fonction à laquelle on s'intéresse, c'est-à-dire qu'il en est le gradient.

---

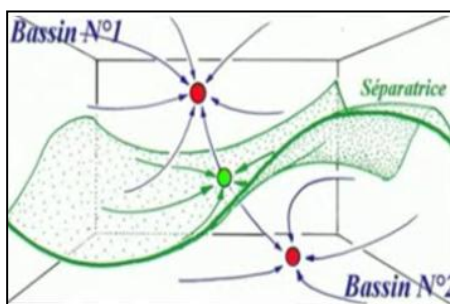
<sup>120</sup> (a) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 46, 1-10. (b) Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1558-1565. (c) Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1755-1759.

<sup>121</sup> Silvi, B. *Description Topologique de la Liaison Chimique*, support de cours.



**Figure VIII-1.** Champ de vecteurs liés.

L'analyse des trajectoires permet de partitionner l'espace en plusieurs variétés (généralisation de la notion de surface en 3 dimensions). En fonction de leurs propriétés mathématiques, ces variétés peuvent être des « bassins » (variétés stables) ou des « séparatrices » (variétés instables). Une séparatrice délimite deux bassins (Figure VIII-2).



**Figure VIII-2.** Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice.

Chaque variété est caractérisée par un point critique (qu'elle ne contient pas) vers lequel convergent toutes ses trajectoires. Le point critique d'un bassin est appelé attracteur (points rouges sur la Figure VIII-2) tandis que le point critique d'une séparatrice est appelé point selle (point vert sur la Figure VIII-2). Les attracteurs définissent des zones de forte densité de la fonction locale considérée. Dans le cas des fonctions de localisation électronique, ils représentent donc des maxima de densité électronique.

#### VIII-4. b) Théorie des Atomes dans les Molécules (AIM)

L'analyse topologique de la densité électronique a été formulée par Bader dans le cadre de la théorie AIM.<sup>103b</sup> L'approche qu'il a développée consiste à considérer la densité électronique

comme une fonction locale du système moléculaire. Les noyaux atomiques sont alors des attracteurs de  $\nabla\rho(r)$  et les bassins qu'ils génèrent peuvent être assimilés à l'espace occupé par chaque atome au sein de la molécule.

Par ailleurs, Bader définit des chemins de liaison, correspondant aux trajectoires reliant deux attracteurs et passant par un point critique appelé point critique de liaison. Ce point correspond à un minimum local de la densité électronique suivant le chemin de liaison et à un maximum suivant le plan perpendiculaire. L'analyse du laplacien de la densité aux points critiques de liaison permet de distinguer plusieurs types de liaisons :

- si le laplacien est positif, alors l'appauvrissement de la densité suivant la direction de la liaison prédomine sur l'augmentation de la densité suivant le plan perpendiculaire  
=> la liaison est ionique
- si le laplacien est négatif, alors c'est l'augmentation de la densité suivant le plan perpendiculaire à la direction de la liaison qui prédomine  
=> la liaison est covalente

Outre le laplacien, d'autres propriétés de la densité aux points critiques de liaison fournissent des informations intéressantes sur la liaison chimique. D'une part, la valeur de la densité elle-même est une indication sur le nombre d'électrons participant à la liaison (une valeur de  $\rho(r)$  supérieure à 0,2 est caractéristique d'une liaison covalente, celle-ci augmente avec l'ordre de liaison). D'autre part, l'ellipticité de la densité dans un plan perpendiculaire à la direction de la liaison renseigne sur la symétrie de la liaison ( $\varepsilon$  est nulle pour les liaisons simples ou triples et non nulle pour les liaisons doubles). Enfin, la densité d'énergie totale (somme des densités d'énergie potentielle et cinétique) reflète le degré de covalence de la liaison ( $H$  est négative lorsqu'il y a partage d'électrons et sa valeur augmente avec le caractère covalent de la liaison).<sup>122</sup>

Ces interprétations présupposent qu'une liaison covalente est caractérisée par une accumulation de densité électronique entre des noyaux atomiques et que le laplacien de la densité est un indicateur correct de cela. La validité de cette approche, en particulier pour l'étude de systèmes organométalliques, continue de faire débat au sein de la communauté scientifique.<sup>123,124</sup>

---

<sup>122</sup> Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 627-628.

<sup>123</sup> Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 12667-12676.

VIII-4. c) Fonction de Localisation Electronique (ELF)

La fonction de localisation électronique a été introduite par Becke et Edgecombe à la fin des années 80<sup>125</sup> et son utilisation a été généralisée par les travaux de Silvi et Savin.<sup>126</sup> Cette fonction permet d'évaluer la probabilité de trouver un électron dans le voisinage d'un second électron de même spin

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D^0(r)}\right)^2}$$

où  $D(r)$  est une fonction de localisation et s'exprime comme

$$D(r) = \tau(r) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho(r))^2}{\rho(r)}$$

Dans cette expression,  $\tau(r)$  représente la densité d'énergie cinétique. Le rapport  $D(r)/D^0(r)$  est un indice de localisation sans dimension dans lequel la fonction de localisation  $D^0(r)$  correspond au cas d'un gaz d'électrons homogène de même densité électronique. La valeur du rapport est une mesure de l'excès d'énergie cinétique dû au principe de Pauli. La valeur de la fonction ELF est comprise entre 0 et 1 (ELF = 1 décrit une localisation parfaite, ELF = 0,5 correspond au cas du gaz d'électrons homogène). L'analyse topologique de la fonction ELF permet de partitionner l'espace en bassins dont les attracteurs définissent les zones où l'excès d'énergie cinétique dû au principe de Pauli est minimal. La visualisation de l'analyse se fait par construction de domaines de localisation délimités par une isosurface de la fonction ELF. Les bassins sont caractérisés par la nature de leur attracteur. Lorsque celui-ci est un noyau autre qu'un proton, le bassin est dit de cœur. Les autres bassins sont dits de valence et sont classés en fonction de leur connectivité avec les attracteurs de cœur. Le nombre de bassins de cœur auquel est lié un bassin de valence définit son ordre synaptique. Ainsi, une liaison simple entre deux atomes est caractérisée par la présence d'un bassin disynaptique (c'est-à-dire connecté aux bassins de cœur de deux atomes). Contrairement à la théorie de Bader, l'existence d'un bassin polysynaptique est systématiquement associée à une liaison avec partage et appariement d'électrons.

Les analyses ELF présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec le logiciel DGrid.<sup>127</sup>

---

<sup>124</sup> Dem'yanov, P.; Polestshuk, P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4982-4993.

<sup>125</sup> Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.

<sup>126</sup> Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683-686.

<sup>127</sup> Kohout M., DGrid, version 4.6, Radebeul, **2011**.



## CHAPITRE 2.

# ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION DE SILYLATION DESHYDROGENANTE DES ALCOOLS CATALYSEE PAR DES COMPLEXES CATIONIQUES D'OR (I)

*He who has the gold makes the rules*





## CHAPITRE 2. ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION DE SILYLATION DESHYDROGENANTE DES ALCOOLS CATALYSEE PAR DES COMPLEXES CATIONIQUES D'OR (I)

---

<b>I- L'Or en Catalyse : Concepts et Avancées Récentes</b>	<b>61</b>
I-1. Aperçu Historique	61
I-2. Caractéristiques de l'Or en Catalyse	68
I-3. Considérations Théoriques	70
<b>II- A propos de la Réaction de Silylation Déshydrogénante</b>	<b>72</b>
II-1. Généralités	72
II-2. Mécanismes Réactionnels proposés dans la Littérature	73
II-2. a) Catalyse en Milieu Basique Fort	73
II-2. b) Catalyse par un Acide de Lewis : Mécanisme Radicalaire ou Ionique ?	76
II-2. c) Catalyse par un Métal de Transition : Addition Oxydante ou Simple Adduit ?	78
II-3. Activité Catalytique des Complexes de Métaux du Groupe 11	80
II-3. a) Catalyse par des Complexes de Cuivre (I)	80
II-3. b) Catalyse par des Complexes d'Or (I)	83
<b>III- Résultats Expérimentaux</b>	<b>85</b>
III-1. Choix du Ligand Ancillaire	85
III-1. a) Propriétés Stériques des Phosphines Monodentes et Bidentes	85
III-1. b) Relation entre Propriétés Stériques et Electroniques	86
III-1. c) Le XDPP comme Ligand Ancillaire	88
III-1. d) Ligands Xantphos et XDPP : Quelles Différences ?	90
III-2. Synthèse des Complexes Au <sup>I</sup> -XDPP Cationiques	92
III-2. a) Coordination du XDPP	92
III-2. b) Abstraction du Chlorure	94

III-3. Stabilisation d'un Complexe Hydrure Au <sup>I</sup> -XDPP	96
III-4. Activité Catalytique	100
<b>IV- Etude Théorique par DFT</b>	<b>101</b>
IV-1. Mise en place du Modèle Théorique	101
IV-1. a) Choix du Système Fonctionnelle / Bases	101
IV-1. b) Modélisation du Ligand et des Réactifs	102
IV-1. c) Validité du Modèle Théorique	102
IV-1. d) Ligand XDPP : Chélation ou Simple Coordination ?	103
IV-2. Mécanisme Postulé	104
IV-2. a) Etude Mécanistique d'Ito <i>et al.</i>	104
IV-2. b) Proposition de Mécanisme	106
IV-3. Profil Energétique	107
IV-3. a) Première Etape : Transfert d'Hydrure assisté par le Contre Ion	107
IV-3. b) Réaction de l'Alcool avec l'Intermédiaire Silylé	109
IV-3. c) Deuxième Etape : Evolution du Complexe Hydrure d'Or (I)	111
IV-3. d) Troisième Etape : Elimination du Dihydrogène	113
IV-3. e) Profil Energétique Complet	115
IV-4. Influence du Contre Anion sur la Cinétique de la Réaction	117
IV-4. a) Effets Observés dans la Littérature	117
IV-4. b) Première Etape : Transfert d'Hydrure assisté par le Contre Ion	118
IV-4. c) Réaction de l'Alcool avec l'Intermédiaire Silylé	119
IV-5. Réactivité du Complexe Dinucléaire Hydrure Au <sup>I</sup> -XDPP	120
IV-5. a) Approche du Silane	121
IV-5. b) Approche de l'Alcool	122
IV-5. c) Approche du Contre Ion	122
IV-5. d) Caractère Amphotère de l'Hydrure	123
IV-5. e) Analyse de la Structure Electronique	125
<b>V- Conclusion</b>	<b>128</b>

Ce deuxième chapitre traite de la réaction de silylation déshydrogénante des alcools catalysée par des complexes cationiques d'or (I) possédant un ligand bidenté de la famille du Xantphos, le XDPP.

Il s'agit d'une étude présentant une partie expérimentale et une partie théorique et ayant pour objectif l'apport de nouveaux éléments de compréhension concernant le mécanisme mis en jeu au cours de la réaction. L'étude expérimentale est l'objet du travail de thèse d'Aurélien Escalle-Lewis.<sup>1</sup> L'étude théorique a été menée en parallèle, ce qui rend les deux parties difficilement dissociables. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous efforcerons de mettre l'accent sur les résultats théoriques, tout en résumant les résultats expérimentaux essentiels à la compréhension.

## **I- L'Or en Catalyse : Concepts et Avancées Récentes**

### **I-1. Aperçu Historique**

Les processus catalytiques faisant intervenir de l'or, que ce soit sous forme de particules d'or (0) ou de complexes moléculaires d'or (I) ou d'or (III), ont fait l'objet de nombreuses études<sup>2</sup> au cours de ces quatre dernières décennies. Le succès tardif de ce métal en catalyse s'explique par sa singulière inertie chimique, qui lui a longtemps valu la réputation d'être inactif (au point que l'on rencontre l'expression « catalytically dead » dans la littérature).<sup>2d</sup> Ainsi, il faudra attendre les années 70 pour voir apparaître les premières publications décrivant un effet catalytique de l'or au moins égal, voire supérieur, à celui des autres métaux.

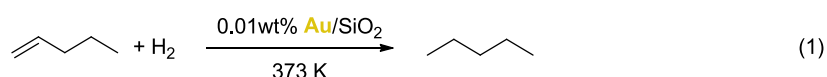
Cependant, les premiers exemples de catalyse hétérogène à l'or remontent très certainement au début du 20<sup>ème</sup> siècle, avec la découverte par Bone et Wheeler en 1906 de la possibilité

---

<sup>1</sup> Thèse de doctorat soutenue le 20/01/2012 à l'Ecole Polytechnique.

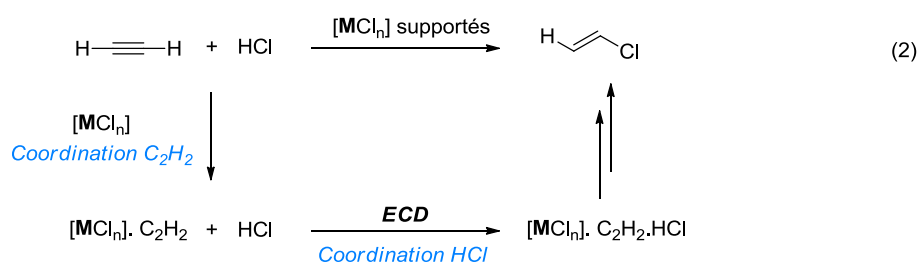
<sup>2</sup> Sélection de revues traitant de la catalyse à l'or : (a) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, 23, 11-21. (b) Stephen, A.; Hashmi, K. *Gold Bull.* **2004**, 37, 51-65. (c) Hutchings, G. J. *Catalysis Today* **2005**, 100, 55-61. (d) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896-7936. (e) Gorin, D. J.; Toste, F. D. *Nature* **2007**, 446, 395-403. (f) Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180-3211. (g) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776-1782. (h) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239-3265. (i) Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3266-3325. (j) Jiménez-Núñez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326-3350. (k) Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351-3378. (l) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232-5241. (m) Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1657-1712. (n) Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. *Chem. Rev.* **2011**, 112, 2467-2505.

d'hydrogéner des alcènes avec de l'or, à haute température (250-600°), sous pression de H<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Entre 1950 et la fin des années 60, plusieurs publications font état d'activation du dihydrogène et d'alcènes par des surfaces d'or (0).<sup>4</sup> Dans un article de 1972 intitulé « The Catalytic Properties of Gold », Bond souligne le fait que l'or, bien que moins bon catalyseur que le platine ou l'iridium, possède toutefois des propriétés catalytiques intéressantes.<sup>5</sup> L'année suivante, il décrit l'hydrogénation du 1-pentène par un catalyseur d'or (0) supporté sur de la silice, réaction qui fera date dans l'histoire de la catalyse à l'or (Eq. (1)).<sup>6</sup>



Une décennie plus tard, deux groupes prédisent indépendamment une activité catalytique de l'or supérieure à celle des autres métaux dans le cadre de deux réactions d'importance industrielle :

- ✓ en 1984, Hutchings suggère, sur la base d'une corrélation entre activité catalytique et potentiel redox du catalyseur, que l'or (III) devrait être un très bon catalyseur de la réaction d'hydrochloration de l'acétylène (Eq. (2)).<sup>7</sup>



Il base son raisonnement, d'une part, sur des études cinétiques conduites par Gel'bshtein<sup>8</sup> et indiquant que l'étape cinétiquement déterminante (ECD) de cette réaction doit être la coordination de l'acide chlorhydrique sur l'espèce intermédiaire

<sup>3</sup> Bone, W. A.; Wheeler, R. V. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1906**, 206, 1-67.

<sup>4</sup> Par exemple : (a) Erkelens, J.; Kemball, C.; Galwey, A. K. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 1181-1191. (b) Wise, H.; Sancier, K. M. *J. Catal.* **1963**, 2, 149-151. (c) Mikovksy, R. J.; Boudart, M.; Taylor, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3814-3819. (d) Couper, A.; Eley, D. D. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 8, 172-184.

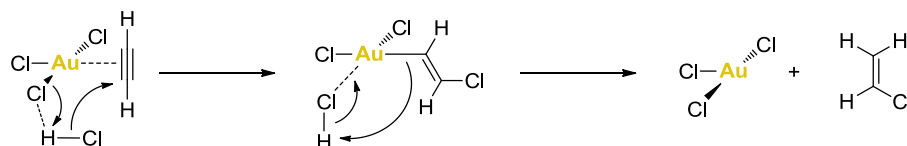
<sup>5</sup> Bond, G. *Gold Bulletin* **1972**, 5, 11-13.

<sup>6</sup> Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 444b-445.

<sup>7</sup> Hutchings, G. J. *J. Catal.* **1985**, 96, 292-295.

<sup>8</sup> (a) Gel'bshtein, A. I.; Siling, M. I.; Sergeeva, G. A.; Shcheglova G. G. *Kinet. Catal.* **1963**, 4, 123. (b) Gel'bshtein, A. I.; Siling, M. I. *Kinet. Catal.* **1963**, 4, 262. (c) Gel'bshtein, A. I.; Shcheglova G. G.; Khomenko A. A. *Kinet. Catal.* **1963**, 4, 543.

$[\text{MCl}_n] \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  et, d'autre part, sur les travaux de Shinoda<sup>9</sup> qui illustrent l'influence de l'affinité électronique du cation métallique sur la formation de l'intermédiaire  $[\text{MCl}_n] \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ . Il en conclut que plus le cation est oxydant, plus il doit être actif en catalyse. C'est en particulier le cas de l'or (III) dont le potentiel redox standard est de 1,50 V *vs* NHE ( $E^0(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^0)$ ) et pour lequel des résultats expérimentaux ultérieurs ont confirmé l'excellente activité catalytique.<sup>10</sup> Il a été montré par la suite que le mécanisme de cette réaction fait intervenir une première étape d'addition du Cl sur la triple liaison activée par complexation au cation  $\text{Au}^{3+}$  (Schéma I-1),<sup>11</sup> illustrant le caractère acide de Lewis et carbophile de l'or aujourd'hui bien connus.

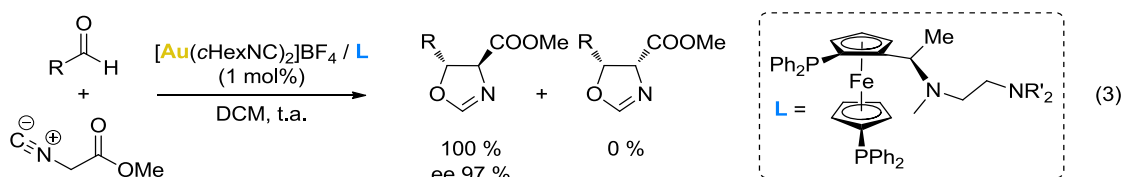


**Schéma I-1.** Mécanisme d'hydrochloration de l'acétylène en présence d' $\text{AuCl}_3$ .

- ✓ en 1987, l'équipe de Haruta étudie l'oxydation du monoxyde de carbone catalysée par différentes surfaces traitées à l'or et décrit une activité exceptionnelle de ces catalyseurs, certains étant actifs à des températures bien inférieures à 0°C.<sup>12</sup>

Ainsi, pour la première fois, des études montrent que l'or peut être un catalyseur de choix dans le cadre de transformations spécifiques.

Parallèlement à ces résultats en catalyse hétérogène, des travaux menés par l'équipe d'Ito établissent l'activité de complexes cationiques d'or (I) en catalyse asymétrique (Eq. (3)).<sup>13</sup>



<sup>9</sup> Shinoda, K. *Chem. Lett.* **1975**, 219-220.

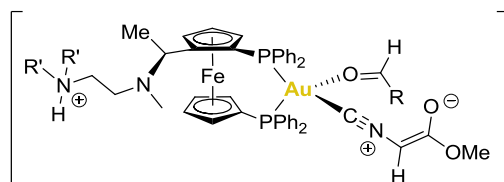
<sup>10</sup> (a) Nkosi, B.; Coville, N. J.; Hutchings, G. J. *Applied Catalysis* **1988**, *43*, 33-39. (b) Nkosi, B.; Coville, N. J.; Hutchings, G. J.; Adams, M. D.; Friedl, J.; Wagner, F. E. *J. Catal.* **1991**, *128*, 366-377. (c) Nkosi, B.; Adams, M. D.; Coville, N. J.; Hutchings, G. J. *J. Catal.* **1991**, *128*, 378-386.

<sup>11</sup> Conte, M.; Carley, A. F.; Heirene, C.; Willock, D. J.; Johnston, P.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *J. Catal.* **2007**, *250*, 231-239.

<sup>12</sup> Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 405-408.

<sup>13</sup> Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.

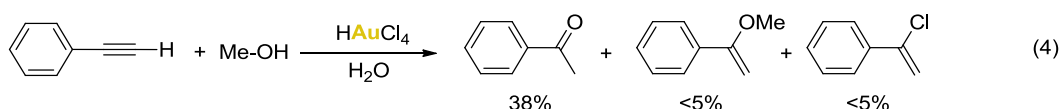
Ils postulent alors un intermédiaire dans lequel l'or serait tetracoordiné pour expliquer l'excellente sélectivité qu'ils observent (Schéma I-2).<sup>14</sup>



**Schéma I-2.** Intermédiaire postulé par Ito *et al.*

Cependant, des études RMN publiées par la suite disqualifieront cet intermédiaire, lui préférant un complexe tricoordiné dans lequel l'or serait bien chélaté par la diphosphine mais pas complexé à l'aldéhyde.<sup>15</sup>

L'étape suivante dans le développement de la catalyse homogène à l'or est l'utilisation de complexes d'or (I) et d'or (III) dans des réactions d'addition de nucléophiles sur des alcynes non activés. Ces réactions, bien documentées dans la littérature, étaient historiquement catalysées par des sels de mercure (II)<sup>16</sup> qui, en plus d'être toxiques, présentent l'inconvénient de se désactiver rapidement par réduction en mercure métallique, inactif en catalyse. Le principe de ce type de catalyse est le même que dans le cas de la catalyse d'hydrochloration de l'acétylène décrite par Hutchings<sup>10,11</sup> puisqu'il s'agit d'activer la triple liaison par coordination au métal et de la rendre ainsi électrophile. Le premier exemple reporté date de 1976 et concerne l'utilisation du sel NaAuCl<sub>4</sub> pour la catalyse de l'addition du méthanol sur différents alcynes non activés (Eq. (4)).<sup>17</sup>



A l'époque, cette réaction est interprétée comme résultant d'une oxydation stœchiométrique de la triple liaison par l'or (III). Il faudra attendre les travaux de Fukuda et Utimoto pour que le rôle catalytique du métal dans ces réactions soit finalement reconnu.<sup>18,19</sup> Ils obtiennent des résultats intéressants avec plusieurs nucléophiles (amines, eau, méthanol) mais, comme pour

<sup>14</sup> Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6215-6218.

<sup>15</sup> Togni, A.; Pastor, S. D. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1649-1664.

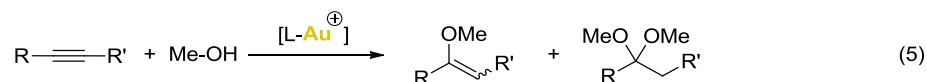
<sup>16</sup> Reichert, J. S.; Bailey, J. H.; Niewland, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 1553.

<sup>17</sup> Norman, R. O. C.; Parr, W. J. E.; Thomas, C. B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 1983-1987.

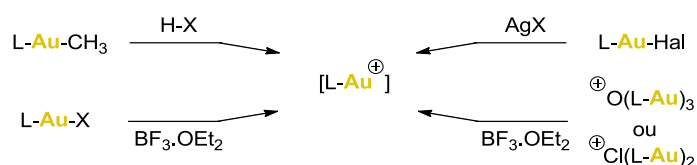
<sup>18</sup> Uchimoto, K.; Fukuda, Y.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *Heterocycles* **1987**, 25, 297.

<sup>19</sup> Fukuda, Y.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3729-3731.

les sels de mercure, la catalyse est limitée par une désactivation rapide du catalyseur. Quelques années plus tard, Teles obtient d'excellents résultats dans le cas particulier de l'addition du méthanol, cette fois-ci grâce à des complexes d'or (I) cationiques (Eq. (5)).<sup>20</sup>



Dans le cas d'alcynes substitués par des chaînes alkyles, Teles remarque qu'il est possible d'additionner un ou deux équivalents de méthanol en fonction de l'encombrement stérique et de la richesse électronique de la triple liaison. En ce sens, cet article est précurseur dans l'histoire de la catalyse à l'or puisque qu'il fait transparaître la possibilité d'activer, non seulement les triples liaisons, mais aussi les doubles, fait qui sera vérifié quelques années plus tard par Hashmi (*vide infra*).<sup>21</sup> Une autre conclusion fondamentale de ce travail est que l'utilisation de ligands (ici, de phosphines) permet de stabiliser le degré d'oxydation I de l'or et ainsi d'éviter sa désactivation par réduction en or (0), comme observé auparavant par Fukuda et Utimoto. De plus, les auteurs discutent de la réactivité supérieure des complexes d'or (I) cationiques par rapport à leurs analogues neutres et décrivent quatre voies de synthèse pour l'obtention de ces complexes cationiques (Schéma I-3). Parallèlement aux résultats expérimentaux, les premiers calculs DFT traitant de la réactivité de complexes d'or sont présentés et un mécanisme est proposé pour expliquer la sélectivité observée, de type Markovnikov.



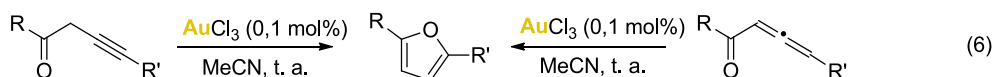
**Schéma I-3.** Synthèse de complexes d'or (I) cationiques.

En 2000, Hashmi étend cette réactivité à de nouveaux substrats (allènes, alcènes) et montre le potentiel extrêmement prometteur du simple sel  $\text{AuCl}_3$  pour la catalyse de réactions de cycloisomérisation (Eq. 6)).<sup>21</sup> Un aspect remarquable de cette publication est que, pour la première fois, la catalyse à l'or montre une chimiosélectivité différente de celle au mercure.

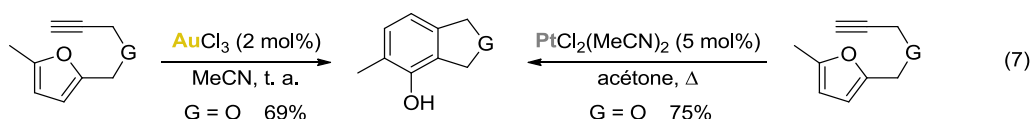
<sup>20</sup> Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1415-1418.

<sup>21</sup> Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, J.; Frost, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2285-2288.

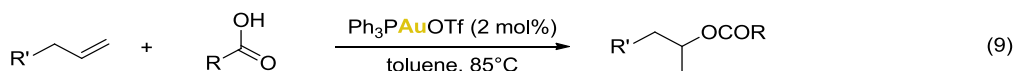
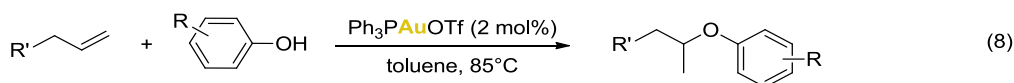




La même année, Hashmi décrit une catalyse de la réaction d'isomérisation des  $\omega$ -alkynylfuranes par ce même catalyseur d'or (III) (Eq. (7), à gauche).<sup>22</sup> Echavarren montre, l'année suivante, que le platine (II) est également actif en catalyse de cette réaction (Eq. (7), à droite).<sup>23</sup> Une étude théorique (DFT) entreprise sur ce système lui permet de proposer un mécanisme passant par une espèce carbénique.



En 2005, Yang et He généralisent l'utilisation des complexes cationiques d'or (I) à la catalyse de l'addition de nucléophiles oxygénés (phénols et acides carboxyliques) sur des alcènes non activés (Eq. (8) et (9)).<sup>24</sup>



Malgré l'engouement suscité par la catalyse homogène à l'or, un aspect reste relativement peu abordé dans la littérature : l'énantiosélectivité.<sup>25</sup> En effet, mis à part les travaux d'Ito mentionnés précédemment,<sup>13,14</sup> peu de publications abordent cette question. Cela peut s'expliquer, au moins pour les complexes d'or (I), par leur géométrie linéaire qui tend à éloigner le substrat de la source potentielle de chiralité qu'est le ligand. Partant de ce constat, deux approches différentes ont été proposées.

Dans un premier temps, il a été proposé d'utiliser des ligands bidentes chiraux.<sup>26</sup> Ces ligands à angle de morsure modéré, souvent dérivés du BINAP<sup>27</sup> ou basés sur un squelette

<sup>22</sup> Hashmi, A. S. K.; Frost, T. M.; Bats, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553-11554.

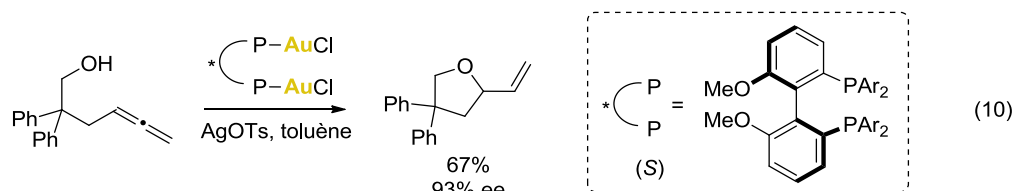
<sup>23</sup> Martín-Matute, B.; Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4754-4757.

<sup>24</sup> Yang, C.-G.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966-6967.

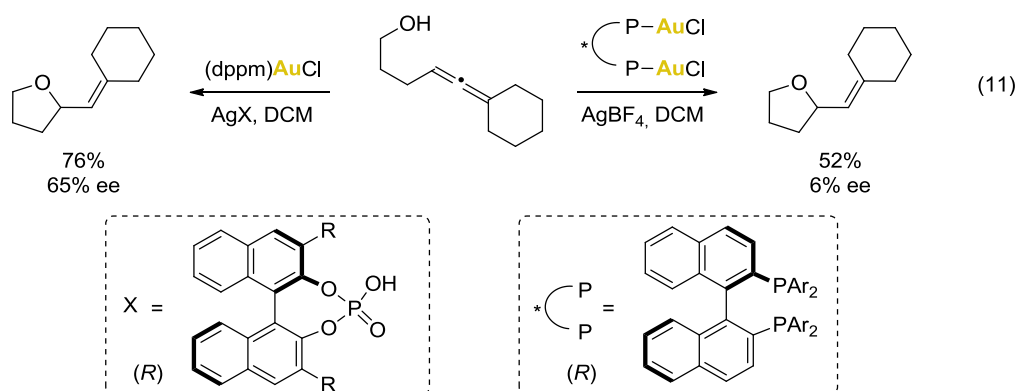
<sup>25</sup> Pour une revue sur la catalyse énantiosélective à l'or : Widenhoefer, R. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382-5391.

<sup>26</sup> (a) Muñoz, M. P.; Adrio, J.; Carretero, J. C.; Echavarren, A. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 1293-1300. (b) González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Chem. Comm.* **2005**, 3451-3453. (c) Johansson, M. J.; Gorin, D. J.; Staben, S. T.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002-18003. (d) Zhang, Z.; Widenhoefer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 283-285. (e) Aikawa, K.; Kojima, M.; Mikami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6073-6077. (f) LaLonde, R. L.; Sherry, B. D.; Kang, E. J.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452-2453.

biphényle, forment des complexes de type ClAuP-PAuCl avec, pour certains, une interaction Au-Au, et permettent de rapprocher le substrat de l'information chirale portée par le ligand. La version asymétrique de la réaction d'hydroalcoxylation intramoléculaire, décrite par Widenhoefer, illustre bien cette stratégie (Eq. (10)).<sup>26d</sup>



Par la suite, il a été envisagé de transférer l'information chirale sur le contre anion.<sup>28</sup> Cette stratégie s'est avérée efficace dans des cas difficiles, comme le montrent les exemples développés par Toste sur la réaction d'hydroalcoxylation intramoléculaire (Eq. (11)).<sup>28a</sup>



Enfin, des travaux ont mis en évidence la possibilité d'améliorer l'énantiosélectivité en combinant ces deux approches, à condition de bien choisir la configuration absolue du contre ion par rapport à celle du ligand (effet match/mismatch).<sup>28a,29</sup>

(g) Arnanz, A.; González-Arellano, C.; Juan, A.; Villaverde, G.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3001-3003. (h) Kojima, M.; Mikami, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13950-13953.

<sup>27</sup> Angle de morsure du BINAP = 93° : Birkholz (née Gensow), M.-N.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1099.

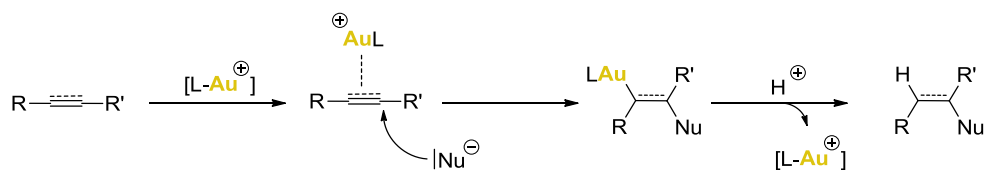
<sup>28</sup> (a) Hamilton, G. L.; Kang, E. J.; Mba, M.; Toste, F. D. *Science* **2007**, 317, 496-499. (b) Nguyen, B. N.; Adrio, L. A.; Barreiro, E. M.; Brazier, J. B.; Haycock, P.; Hii, K. K.; Nachtegaal, M.; Newton, M. A.; Szlachetko, J. *Organometallics* **2012**, 31, 2395-2402. (c) Raducan, M.; Moreno, M.; Bour, C.; Echavarren, A. M. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 52.

<sup>29</sup> Aikawa, K.; Kojima, M.; Mikami, K. *Adv. Synth. Cat.* **2010**, 352, 3131-3135.

## I-2. Caractéristiques de l'Or en Catalyse

L'or possède des propriétés chimiques très particulières qui en font un métal de choix pour la catalyse. L'analyse des exemples détaillés dans les paragraphes précédents permet de donner un aperçu général de son comportement en catalyse.

La majorité des réactions catalysées à l'or font intervenir une étape d'activation  $\pi$  d'une liaison C-C multiple (alcyne, alcène, arène, allène) par complexation au centre métallique (Schéma I-4). Cette complexation est favorisée par le caractère acide de Lewis relativement mou de l'or, qui le rend plus carbophile qu'oxophile et le distingue ainsi des acides de Lewis classiques (bore, aluminium, zinc...). Les réactions catalysées à l'or présentent souvent une très bonne chimiosélectivité et sont faciles à mettre en œuvre puisqu'elles tolèrent la présence d'eau et d'alcools dans le milieu. Il est intéressant de remarquer ici que le caractère acide de Lewis de l'or se retrouve aussi bien dans les complexes d'or (I), de configuration  $d^{10}$ , que d'or (III), de configuration  $d^8$ , et qu'il en résulte une réactivité analogue de ces espèces.



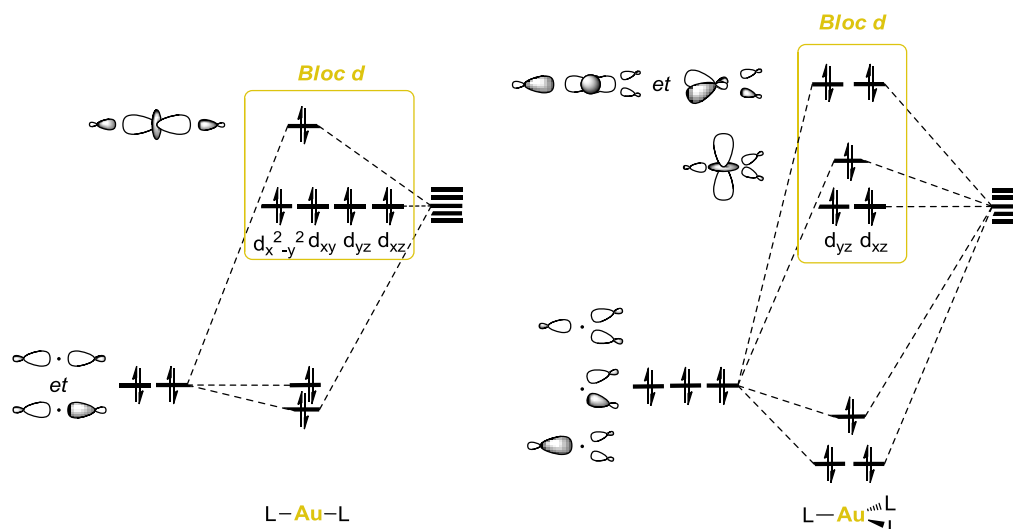
**Schéma I-4.** Activation  $\pi$  de liaisons C-C multiples par un complexe d'or (I).

D'un point de vue de la coordination, l'or (I) forme des complexes à géométrie linéaire ou plan trigonal tandis que l'or (III) préfère la géométrie plan carré. Ces modes de coordination se rationalisent aisément dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires.<sup>30</sup> Dans le cas de l'or (I), plusieurs facteurs influencent le choix de la géométrie. En règle générale, les ligands monodentes peu encombrés ou bidentes favorisent une géométrie trigonale ((PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AuCl à 16 électrons de valence)<sup>31</sup> et les ligands plus encombrés favorisent une géométrie linéaire. Toutefois, d'autres paramètres, comme les propriétés électroniques des ligands, sont également à prendre en compte (*cf.* discussion IV-1.d)). Les diagrammes d'interactions correspondants à ces deux géométries sont détaillés sur le Schéma I-5. Enfin, notons qu'il existe quelques complexes d'or (I) tétraédriques ([ (PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>Au ][PF<sub>6</sub>]) à 18 électrons de valence).<sup>32</sup>

<sup>30</sup> Jean, Y. *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, **2005**, p. 74-76 et 51-53.

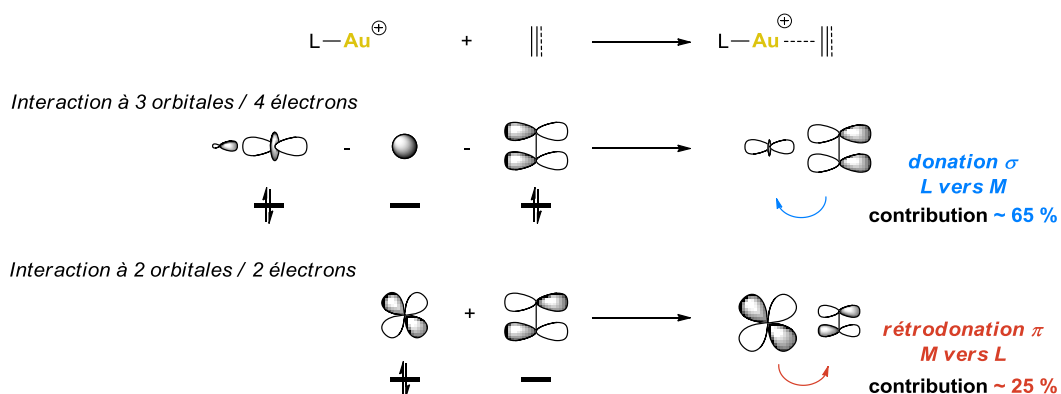
<sup>31</sup> Baenziger, N. C.; Dittmore, K. M.; Doyle J. R. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 805-811.

<sup>32</sup> Elder, R. C.; Kelle Zeiher, E. H.; Onady, M.; Whittle, R. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 900-901.



**Schéma I-5.** Diagrammes d'interactions décrivant, respectivement, un complexe de géométrie linéaire ( $Au^I L_2$ ) et un complexe de géométrie plan trigonal ( $Au^I L_3$ ).

Comme pour les autres métaux de transition, il est possible d'augmenter l'électrophilie de l'or (I) par génération in situ de complexes cationiques de type  $[Au-L]^+$  (Schéma I-3). Ces fragments à 12 électrons de valence sont particulièrement bien adaptés à l'activation des liaisons insaturées<sup>33</sup> car ils sont fortement  $\sigma$ -accepteurs tout en étant relativement peu  $\pi$ -donneurs. Une analyse EDA réalisée par Frenking sur la liaison  $[Au]^+$ -éthylène et  $[Au]^+$ -acétylène a permis de quantifier la contribution relative de la donation et de la rétrodonation qui en résulte (Schéma I-6).<sup>34</sup> La faible rétrodonation de l'or vers l'orbitale  $\pi^*$  de la liaison C-C favorise sa réactivité vis-à-vis de nucléophiles extérieurs.



**Schéma I-6.** Interactions orbitales décrivant la liaison Au-(éthylène ou acétylène).

<sup>33</sup> Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7817-7831

<sup>34</sup> Nechaev, M. S.; Rayón, V. M.; Frenking, G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3134-3142.

Par ailleurs, une propriété remarquable de l'or est que ses principaux degrés d'oxydation en solution (I et III) sont stables à l'air et, de façon générale, peu susceptibles de participer à des processus redox. Ceci est en lien direct avec les potentiels redox élevés associés aux différents couples de l'or ( $E^\circ(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}) = +1,40 \text{ V vs NHE}$  ;  $E^\circ(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^0) = +1,50 \text{ V vs NHE}$  ;  $E^\circ(\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^0) = +1,69 \text{ V vs NHE}$ ).<sup>35</sup> Pour cette raison, les mécanismes mis en jeu dans les cycles catalytiques ne font pas, pour la plupart, intervenir de changements de degré d'oxydation de l'or, c'est-à-dire qu'ils ne présentent ni étapes d'addition oxydante ni étapes d'élimination réductrice.<sup>36</sup> D'un point de vue pratique, cette stabilité à l'oxygène de l'air rend possible une manipulation sous atmosphère non contrôlée, ce qui fait partie des raisons expliquant l'engouement exceptionnel suscité par la catalyse à l'or depuis les années 2000.

### I-3. Considérations Théoriques<sup>37</sup>

La configuration électronique de l'or (0) dans son état fondamental est  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Son oxydation en or (I) conduit à un ion de configuration électronique  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^0$  que l'on imagine très stable puisqu'il possède une sous-couche  $5d$  pleine et une sous-couche  $6s$  vide. Pourtant, l'électronégativité élevée de l'or métallique (2,4 sur l'échelle de Pauling, ce qui est supérieur à tous les autres métaux de transition) et le potentiel redox déjà mentionné du couple  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^0$  indiquent au contraire que l'or (0) ne s'oxyde pas facilement.

Pour comprendre cela, il faut prendre en considération le fait que l'or est un élément lourd pour lequel les effets relativistes sont particulièrement importants (cf. Chapitre 1. III-4). Ces effets ont de multiples conséquences sur les propriétés chimiques de cet élément :

- la contraction et la stabilisation des orbitales  $6s$  conduit à la formation de liaisons covalentes Au-L plus courtes et plus fortes qu'attendu (l'or présente notamment un

---

<sup>35</sup> Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2008, 88<sup>ème</sup> édition.

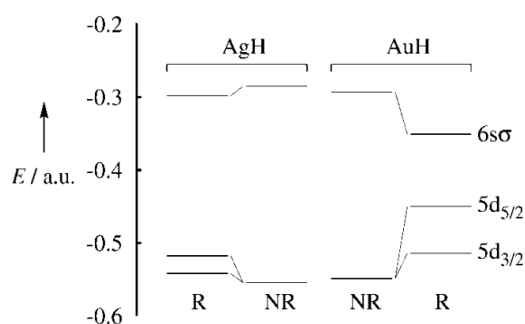
<sup>36</sup> Pour des discussions sur l'implication du couple redox  $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}$  dans des mécanismes réactionnels : (a) Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81-C84. (b) Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C39-C42. (c) Johnson, A.; Puddephatt, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 1175-1177. (d) Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *64*, 411-425. (e) Lauterbach, T.; Livendahl, M.; Rosellón, A.; Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3006-3009. (f) Garcia, P.; Malacria, M.; Aubert, C.; Gandon, V.; Fensterbank, L. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 493-497. (g) Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 675-690. (h) Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8248-8262. (i) Mankad, N. P.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 72.

<sup>37</sup> Soriano, E.; Marco-Contelles, J. *Computational Mechanisms of Au and Pt Catalyzed Reactions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**, p. 2-5.

rayon de covalence inférieur à celui de l'argent),

- la déstabilisation des orbitales  $5d$  explique l'existence du degré d'oxydation III,
- le faible écart énergétique entre les orbitales  $5d$  et  $6s$  favorise le mode de coordination linéaire, usuel dans le cas de l'or mais peu courant dans le cas de l'argent ou du cuivre,<sup>38</sup>
- les interactions or-or, dites aurophiles, sont relativement communes et sont associées à une énergie de stabilisation comparable à celle d'une liaison hydrogène.<sup>39</sup>

La Figure I-1 représente les diagrammes énergétiques associés aux orbitales frontières des molécules modèles Ag-H et Au-H.<sup>40</sup> L'analyse de ces diagrammes permet d'illustrer l'influence des effets relativistes sur l'énergie des orbitales  $6s$  et  $5d$ .



**Figure I-1.** Energie des orbitales frontières obtenue par un calcul Hartree-Fock relativiste (R) ou non relativiste (NR) pour les molécules modèles Ag-H et Au-H.<sup>40</sup>

---

<sup>38</sup> Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465-1477.

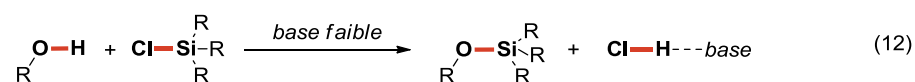
<sup>39</sup> Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *41*, 370-412.

<sup>40</sup> Desclaux, J. P.; Pykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *39*, 300-303.

## II- A propos de la Réaction de Silylation Déshydrogénante

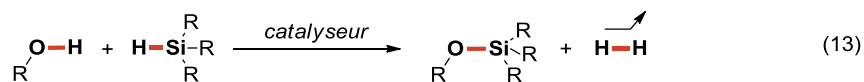
### II-1. Généralités

Parmi les stratégies de protection de la fonction hydroxy fréquemment employées en chimie organique, les réactions de silylation tiennent une place particulièrement importante. Les groupements silylés présentent de nombreux avantages : les réactions de protection et de déprotection sont aisées, leur déprotection en présence d'ions fluorures en fait un ensemble orthogonal aux groupes protecteurs usuels tels que benzyl, acétyl ou éthers, les réactions de protection et de déprotection peuvent être sélectives en fonction de l'encombrement stérique du silicium. Il existe aujourd'hui plusieurs réactions de silylation, la plus répandue d'entre elles se faisant par réaction d'un alcool avec un chlorosilane en présence d'une base faible en quantité stœchiométrique, typiquement de la pyridine ou un imidazole (Eq. (12)).<sup>41</sup>



Cette réaction est très efficace et facile à mettre en œuvre. Cependant, elle s'accompagne de la formation d'acide chlorhydrique en quantité stœchiométrique et nécessite donc la présence d'une base dans le milieu.

Il existe une alternative à cette réaction, relativement peu utilisée en synthèse organique, qui consiste à coupler directement un alcool à un silane et qui libère du dihydrogène comme seul sous-produit (Eq. (13)). Cette réaction est propre et présente, dans certains cas, une sélectivité entre alcools primaires et alcools secondaires supérieure à celle qui peut être obtenue par la voie « classique », pour laquelle la seule option pour améliorer la sélectivité est d'encombrer le silicium.



Cette réaction de silylation déshydrogénante a été largement étudiée depuis les années 60.<sup>42</sup> De nombreuses catalyses se sont avérées efficaces dans le cadre de cette transformation : acides et bases de Brønsted (NaOH, KOH, alcoolates, amines, HCl...) <sup>42,43</sup> ou de Lewis (CsF,

<sup>41</sup> Corey, E. J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.

<sup>42</sup> Revue générale sur la réaction de silylation déshydrogénative : Lukevics, E.; Dzintara, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 265-315 (+ références 13 à 136).

<sup>43</sup> Exemples de catalyse par des bases de Brønsted : (a) Stock, A. *Ber.* **1917**, *50*, 170-182. (b) Stock, A. *Z. Elektrochem.* **1926**, *32*, 341-349. (c) Sommer, L. H.; Korte, W. D.; Frye, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3463-

tartrate de potassium, TBAF,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ...),<sup>44</sup> ainsi que plusieurs métaux de transition, plutôt de la droite du tableau périodique (Cu, Ni, Pd, Rh, Ru...).<sup>45,46,47</sup>

## II-2. Mécanismes Réactionnels proposés dans la Littérature

En fonction du type de catalyseur utilisé, divers mécanismes ont été postulés dans la littérature pour rationaliser l'activation de la liaison Si-H. Quelques-uns de ces mécanismes sont détaillés et discutés dans les paragraphes suivants.

### II-2. a) Catalyse en Milieu Basique Fort

Des travaux font état, dès le début du siècle, de la possibilité de substituer l'hydrogène de différents silanes par des groupements -OR ou -OH en présence de nucléophiles forts

---

3469. (d) Le Bideau, F.; Hénique, J.; Samuel, E.; Coradin, T. *Chem. Comm.* **2001**, 1408-1409. (e) Weickgenannt, A.; Oestreich, M. *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 406-410.

<sup>44</sup> Exemples de catalyse par des acides / bases de Lewis : (a) Boyer, J.; Corriu, R. J. P.; Perz, R.; Reye, C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 153-162. (b) Boyer, J.; Corriu, R. J. P.; Perz, R.; Reye, C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, C1-C4. (c) Tanabe, Y.; Okumura, H.; Maeda, A.; Murakami, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8413-8414. (d) Blackwell, J. M.; Foster, K. L.; Beck, V. H.; Piers, W. E. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4887-4892. (e) Sridhar, M.; Raveendra, J.; China Ramanaiah, B.; Narsaiah, C. *Tetrahedron Lett* **2011**, 52, 5980-5982.

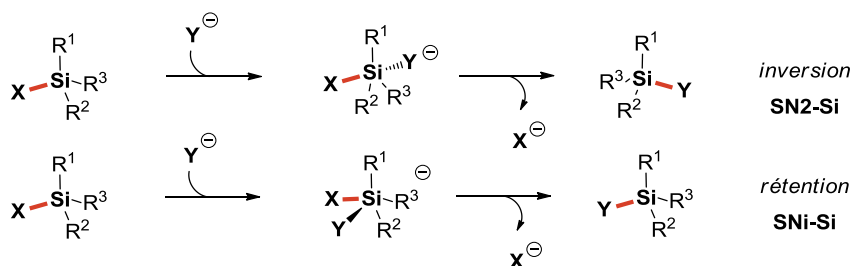
<sup>45</sup> Exemples de catalyse hétérogène : (a) Sommer, L. H.; Lyons, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1521-1522. (b) Sommer, L. H.; Lyons, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7061-7067. (c) Pitt, C. G.; Friedman, A. E.; Rector, D. H.; Wani, M. C. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 37-43. (d) Yamamoto, K.; Takemae, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1989**, 62, 2111-2113. (e) Chung, M.-K.; Orlova, G.; Goddard, J. D.; Schlaf, M.; Harris, R.; Beveridge, T. J.; White, G.; Hallett, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10508-10518. (f) Raffa, P.; Evangelisti, C.; Vitulli, G.; Salvadori, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3221-3224.

<sup>46</sup> Exemples de catalyse par des complexes de métaux du groupe 9 : (a) Chalk, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 847. [Co] (b) Ojima, I.; Kogure, T.; Nihonyanagi, M.; Kono, H.; Inaba, S.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1973**, 501-504. [Rh] (c) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 135-144. [Rh] (d) Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2527-2535. [Ir] (e) Doyle, M. P.; High, K. G.; Bagheri, V.; Pieters, R. J.; Lewis, P. J.; Pearson, M. M. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6082-6086. [Rh] (f) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Rehr, M.; Soler, L. P.; Hambley, T. W. *Organometallics* **2003**, 22, 2387-2395. [Ir] (g) Biffis, A.; Braga, M.; Basato, M. *Adv. Synth. Cat.* **2004**, 346, 451-458. [Rh].

<sup>47</sup> Exemples de catalyse par des complexes de métaux des groupes 7 et 8 : (a) Oehmichen, U.; Singer, H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 199-204. [Ru] (b) Gregg, B. T.; Cutler, A. R. *Organometallics* **1994**, 13, 1039-1043. [Mn] (c) Chang, S.; Scharrer, E.; Brookhart, M. *J. Mol. Cat. Chem.* **1998**, 130, 107-119. [Fe] (d) Chung M.-K.; Ferguson G.; Robertson V.; Schlaf M. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 949-957. [Ru] (e) Maifeld, S. V.; Miller, R. L.; Lee, D. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6363-6366. [Ru] (f) Miller, R. L.; Maifeld, S. V.; Lee, D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2773-2776. [Ru].



(KOH, KOR, KF, CsF, TBAF).<sup>43,44a-c</sup> L'ion hydrure étant un très mauvais groupe partant, les mécanismes impliqués dans ces réactions sont différents des substitutions nucléophiles classiques (SN1 ou SN2). Des études mécanistiques ont été entreprises très tôt afin de comprendre la réactivité des silanes.<sup>43c</sup> Les mécanismes formulés à partir de ces études préliminaires font tous intervenir un intermédiaire hypervalent du silicium formé par l'attaque d'un nucléophile sur le silicium en *anti* (SN2-Si) ou en *syn* (S<sub>N</sub>i-Si) du groupe partant (Schéma II-1). Bien entendu, la capacité du silicium à former des espèces hypervalentes le distingue du carbone, pour lequel la valence 4 est la limite. Ces complexes présentent une délocalisation de la charge négative sur les substituants du silicium et un affaiblissement des liaisons par le peuplement des orbitales  $\sigma^*$  (formellement, un dérivé pentavalent présente trois liaisons covalentes et deux liaisons hypervalentes tandis qu'un dérivé hexavalent présente deux liaisons covalentes et quatre liaisons hypervalentes).



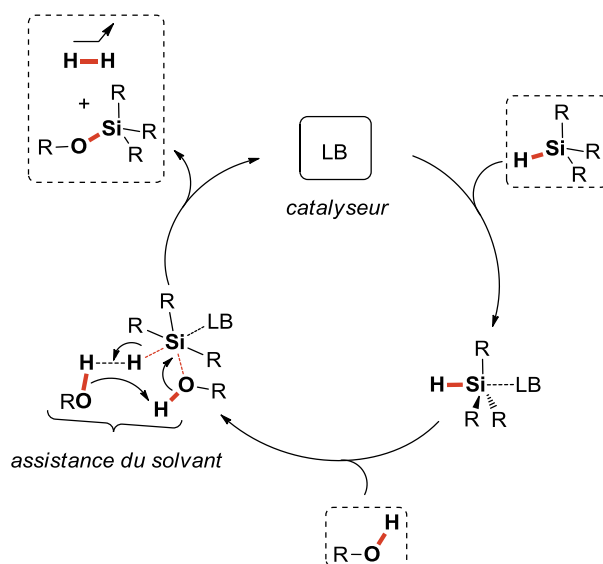
**Schéma II-1.** Substitution nucléophile sur des dérivés silylés.

Il est intéressant de noter que les deux mécanismes de substitution nucléophile proposés pour les dérivés silylés présentent une stéréochimie différente. Ainsi, si le silicium est stéréogène au départ, la configuration du produit final nous renseigne sur le chemin réactionnel emprunté. Il a été montré que la réaction de silylation déshydrogénante se fait préférentiellement avec rétention de configuration, c'est-à-dire qu'elle passe par un mécanisme de type S<sub>N</sub>i-Si. Toutefois, une inversion de cette sélectivité a également été observée, sans que le système ne soit profondément altéré (en changeant la polarité du solvant par exemple).<sup>43c</sup> Autrement dit, le faible encombrement stérique lié à l'hydrure tend à favoriser une approche du nucléophile en *syn*, mais celle-ci n'est pas la seule envisageable. Cette tendance contraste avec les réactions de silylation impliquant d'autres groupes partants (des halogènes notamment), pour lesquelles l'inversion de configuration est la règle.<sup>48</sup>

<sup>48</sup> Deiters, J. A.; Holmes, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1686-1692.

Par ailleurs, des études de deutération ont mis en évidence une participation du solvant à l'étape cinétiquement déterminante, à savoir l'étape de départ de l'hydruire à partir de l'intermédiaire hypervalent.<sup>49</sup>

Le Schéma II-2 présente le mécanisme général associé à la réaction de silylation déshydrogénante catalysée par une base de Lewis. La première étape correspond à l'activation du silane par coordination de la base. Cet intermédiaire pentavalent est ensuite coordonné par l'alcool (ou alcoolate en fonction des conditions expérimentales). Enfin, le départ de l'hydruire, assisté par une molécule de solvant protique (ou d'alcool le cas échéant), conduit à la libération du dihydrogène et de l'alcool silylé.



**Schéma II-2.** Mécanisme de silylation déshydrogénante catalysée par une base de Lewis.

Ce mécanisme est très général et peut varier en fonction des conditions. Par exemple, la réaction de silylation déshydrogénante peut se faire en milieu basique sans catalyseur.<sup>43</sup> Dans ce cas, l'intermédiaire réactif peut être un intermédiaire pentavalent anionique dans lequel l'alcoolate se coordine en *syn* de l'hydruire, la suite du mécanisme étant identique par ailleurs. De plus, il a été montré récemment que l'ajout d'un éther couronne dans le milieu réactionnel facilitait grandement la réaction dans le cas de silanes peu réactifs,<sup>43d,43e</sup> soutenant

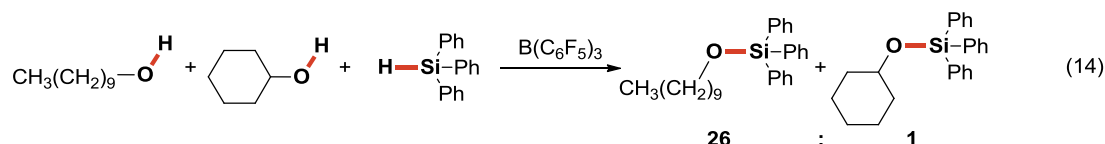
---

<sup>49</sup> (a) Price, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2600–2604. (b) Kaplan, L.; Wilzbach, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1297–1302. (c) Schowen, R. L.; Bacon, R. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4177–4180. (d) O'Donnell, K.; Bacon, R.; Chellappa, K. L.; Schowen, R. L.; Lee, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2500–2505. (e) Howie, C. R.; Lee, J. K.; Schowen, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5286–5288. (f) Eaborn, C.; Jenkins, I. D. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 185–192.

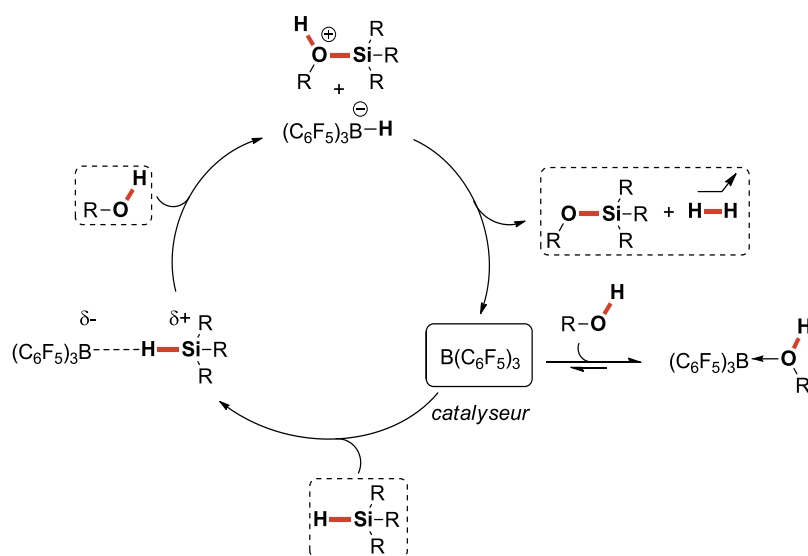
l'idée que le contre-ion alcalin ne participe pas à la catalyse, contrairement à ce que proposait initialement Sommer dans son article de 1971.<sup>43c</sup>

## II-2. b) Catalyse par un Acide de Lewis : Mécanisme Radicalaire ou Ionique ?

En 1999, Piers propose l'utilisation d'un acide de Lewis commercial,  $B(C_6F_5)_3$ , comme catalyseur de la réaction de silylation déshydrogénante d'alcools primaires, secondaires *et* tertiaires.<sup>44d</sup> La réaction est efficace pour le couplage de dérivés silylés encombrés et tolère de nombreux groupes fonctionnels (halogènes, nitrile, alcène, alcyne, cétone). Piers montre par ailleurs que la réaction est régiosélective en faveur des alcools primaires (Eq. (14)).



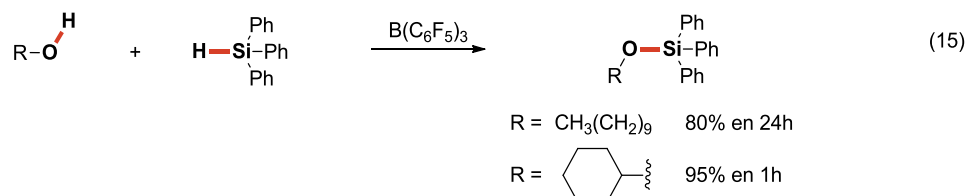
Il postule un mécanisme passant par une activation électrophile du silane puis une attaque nucléophile de l'alcool sur le silicium activé (Schéma II-3).



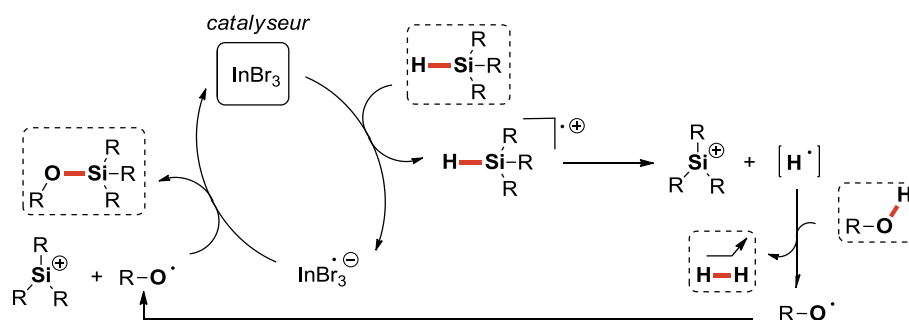
**Schéma II-3.** Mécanisme postulé par Piers *et al.*

Le processus d'activation du silane par le catalyseur est en compétition avec l'équilibre de coordination de l'alcool sur le bore. Ainsi, plus l'alcool est basique au sens de Lewis, plus cet équilibre est déplacé vers la formation de l'adduit alcool-  $B(C_6F_5)_3$  et donc moins le catalyseur est disponible pour interagir avec le silane. Cela se traduit par un ralentissement de la catalyse dans le cas d'un alcool primaire par rapport à un alcool secondaire, ce que les auteurs

vérifient expérimentalement (Eq. (15)). Néanmoins, lorsque la catalyse est faite en présence d'un alcool primaire et d'un alcool secondaire, la sélectivité observée est en faveur de l'alcool primaire (Eq. (14)). Les auteurs rationalisent cela par une plus grande nucléophilie de l'alcool primaire et donc une meilleure réactivité vis-à-vis de l'intermédiaire cationique.



Plus récemment, Sridhar reporte une activité catalytique intéressante de l'acide de Lewis  $\text{InBr}_3$  et postule un mécanisme radicalaire (Schéma II-4),<sup>44e</sup> très différent du mécanisme précédent alors même que l'indium se trouve dans la même colonne que le bore.



**Schéma II-4.** Mécanisme postulé pour la silylation déshydrogénante catalysée par  $\text{InBr}_3$ .

Les auteurs basent leur argumentaire sur l'inhibition de la réaction observée en présence d'un piège radicalaire (benzophénone) ainsi que sur des travaux antérieurs de Berberova qui montrent que le triéthylsilane s'oxyde relativement facilement ( $E^\circ(\text{Et}_3\text{SiH}^+/\text{Et}_3\text{SiH}) = -0,270 \text{ V vs SCE}$ ) et que le radical cation formé évolue rapidement pour donner  $\text{H}^\bullet + \text{Et}_3\text{Si}^+$ .<sup>50</sup> Cependant, ils ne rapportent pas d'étude mécanistique complète pouvant confirmer ou infirmer l'ensemble du mécanisme qu'ils postulent, pour lequel la seule certitude semble être le passage par une espèce radicalaire.

<sup>50</sup> Berberova, N. *Russ. J. Electrochem.* **2000**, *36*, 174-182.

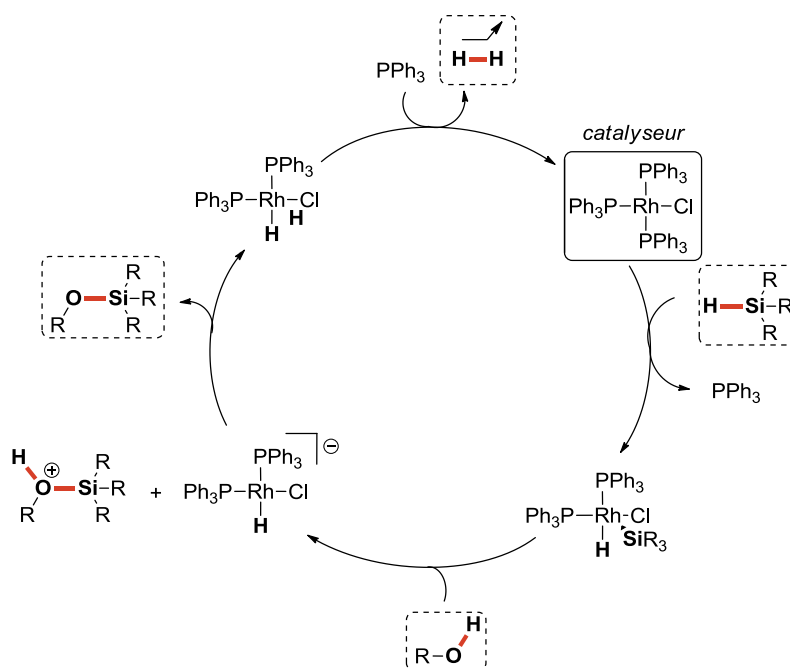
II-2. c) Catalyse par un Métal de Transition : Addition Oxydante ou Simple Adduit ?

Quand la réaction de silylation déshydrogénante est catalysée par un métal de transition, deux types de mécanismes peuvent être envisagés :

- ✓ un mécanisme passant par une addition oxydante du métal dans la liaison Si-H,
- ✓ un mécanisme faisant intervenir une activation électrophile du silane par coordination au centre métallique.

Plusieurs études ont montré que le choix de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépend du métal, de son degré d'oxydation et de son environnement.

L'activité catalytique du complexe de Wilkinson pour la réaction de silylation déshydrogénante est connue dès le début des années 70.<sup>46b,46c</sup> En particulier, Corriu et Moreau reportent des résultats intéressants concernant la stéréosélectivité de la réaction sur lesquels ils fondent leur proposition de mécanisme (Schéma II-5).

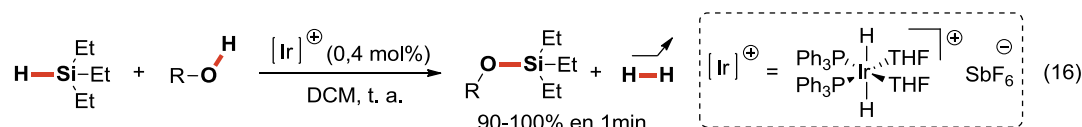


**Schéma II-5.** Mécanisme postulé par Corriu et Moreau.

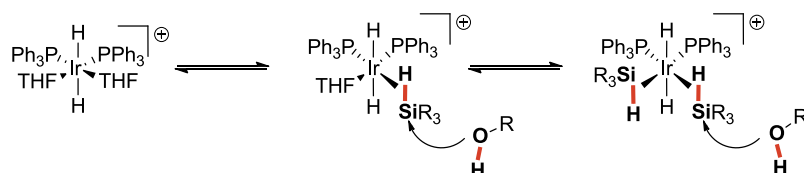
Ils observent une prédominance de la rétention de configuration sur le silicium dans le cas général, mais une racémisation voir une inversion de configuration lorsque l'alcool est en large excès (solvant). Le mécanisme qu'ils proposent fait intervenir une première étape d'addition oxydante avec rétention de configuration, suivie d'une attaque nucléophile de l'alcool sur le silicium. En outre, ils postulent que cette attaque se passe sans coordination préalable de l'alcool sur le rhodium pour expliquer la différence de sélectivité observée quand

l'alcool est le solvant de la réaction. La sélectivité de cette réaction est différente de celle observée avec des catalyseurs supportés (Pd sur charbon et Ni de Raney)<sup>45a,43b</sup> pour lesquels une inversion de configuration a été observée.

Une dizaine d'années plus tard, Crabtree décrit une catalyse très efficace de la réaction de silylation déshydrogénante d'alcools par un complexe d'iridium (III) cationique (Eq. (16)).<sup>46d</sup>



Il présente notamment plusieurs études RMN indiquant la formation d'un intermédiaire dans lequel le silane serait coordonné en  $\eta^2$  sur le centre métallique. Parallèlement à cela, aucune donnée expérimentale ne semble indiquer la formation d'un intermédiaire d'iridium (V) résultant d'une addition oxydante. Le cycle catalytique qu'il propose est donc très similaire à celui qui est mis en jeu dans les réactions catalysées par un acide de Lewis, à la différence du mode de coordination, ici  $\eta^2$  alors qu'il est  $\eta^1$  avec le zinc ou le bore. L'absence d'addition oxydante dans le cas de ce complexe d'iridium peut s'expliquer par le degré d'oxydation déjà élevé du métal (III) auquel s'ajoute la forme cationique du complexe.



**Schéma II-6.** Mécanisme postulé dans le cas d'un complexe d'iridium (III).

Il existe un moyen simple pour déterminer lequel de ces deux mécanismes est mis en jeu. Il suffit pour cela de comparer l'activité catalytique du complexe considéré dans le cadre de la réaction d'hydrosilylation de cétones ou d'alcènes. En effet, ces substrats étant moins nucléophiles que les alcools, un mécanisme ne mettant en jeu qu'une activation électrophile du silane serait à exclure. Ainsi, si le complexe catalyse cette réaction, il est probable qu'il mette en jeu un mécanisme passant par une addition oxydante dans le cas de la réaction de silylation déshydrogénante. Des résultats précédents montrent que le complexe de Wilkinson est également actif en catalyse d'hydrosilylation d'alcènes<sup>51</sup> alors que le complexe cationique

<sup>51</sup> (a) de Charentenay, F.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 787. (b) Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Parry, D. J. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 683.

de Crabtree ne l'est pas,<sup>46d</sup> ce qui est parfaitement en accord avec les propositions de mécanisme présentées ci-dessus.

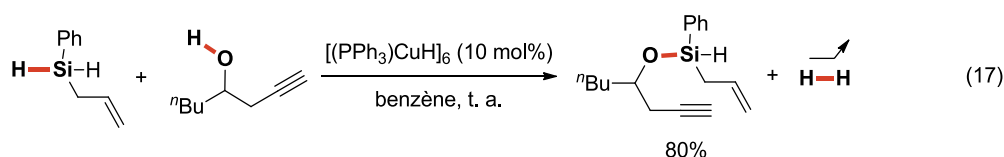
Malgré leurs différences, tous les mécanismes décrits ci-dessus présentent un point en commun essentiel : ils commencent tous une première étape d'activation de la liaison Si-H. En accord avec la polarisation naturelle de la liaison Si-H ( $\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ ), celle-ci se fait par l'hydrogène quand le catalyseur est électrophile et par le silicium quand le catalyseur est nucléophile.

### II-3. Activité Catalytique des Complexes de Métaux du Groupe 11

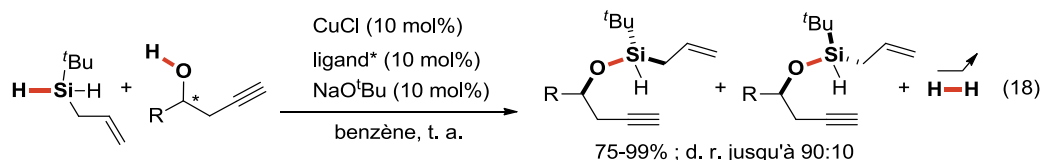
Il a été montré à plusieurs reprises que des complexes de métaux du groupe 11, notamment de cuivre (I) et d'or (I), peuvent être de très bons catalyseurs de la réaction de silylation déshydrogénante d'alcools. Ces complexes offrent une alternative intéressante pour cette réaction. En effet, certains d'entre eux se sont avérés extrêmement chimiosélectifs envers d'autres groupements fonctionnels (cétones et alcènes notamment). Cet aspect est essentiel pour envisager l'utilisation de cette réaction comme méthode de protection des alcools en synthèse organique.

#### II-3. a) Catalyse par des Complexes de Cuivre (I)

Lorenz et Schubert sont les premiers à décrire une activité catalytique notable d'une espèce de cuivre (I) dans la réaction de silylation déshydrogénante (Eq. (17)).<sup>52</sup>



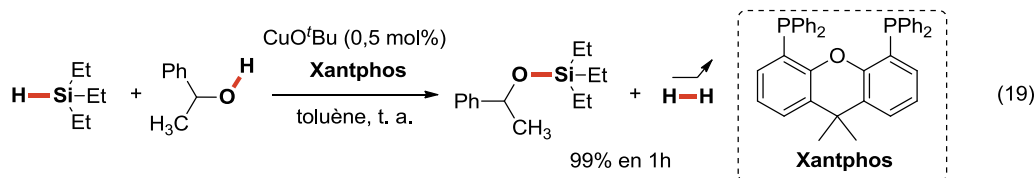
Quelques années plus tard, Leighton propose une version asymétrique de cette catalyse en remplaçant la triphénylphosphine par des phosphines bidentes chirales (Eq. (18)).<sup>53</sup>



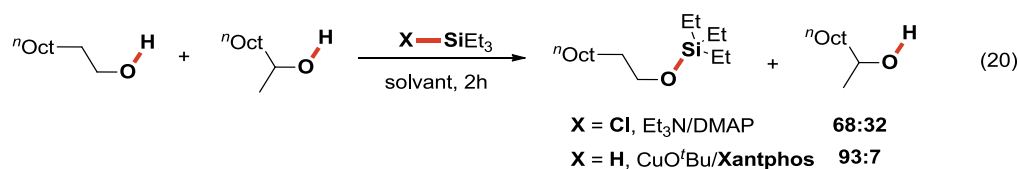
<sup>52</sup> Lorenz, C.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267-1269.

<sup>53</sup> Schmidt, D. R.; O'Malley, S. J.; Leighton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190-1191.

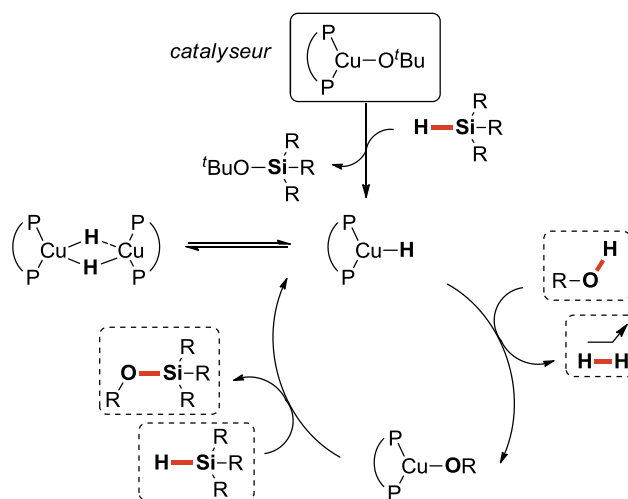
Plus récemment, l'équipe d'Ito a reporté une activité catalytique extrêmement prometteuse d'un complexe de cuivre (I) coordonné par le ligand Xantphos (Eq. (19)).<sup>54</sup>



Les auteurs ne constatent pas de différence cinétique entre alcools primaires et secondaires, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de la catalyse par  $B(C_6F_5)_3$ .<sup>44d</sup> En revanche, ils notent une sélectivité en faveur des alcools primaires par rapport aux alcools secondaires bien supérieure à celle obtenue dans les conditions classiques de silylation des alcools (Eq. (20)).



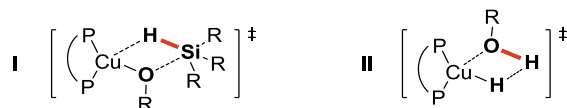
Ito postule un mécanisme en deux étapes dont l'espèce active serait un complexe hydrure de cuivre (I) en équilibre avec le dimère correspondant, ce dernier étant inactif en catalyse (Schéma II-7). Les deux étapes envisagées dans ce mécanisme sont des étapes de métathèse  $\sigma$  dont les états de transition sont représentés ci-après (Schéma II-8).



**Schéma II-7.** Mécanisme postulé par Ito *et al.*

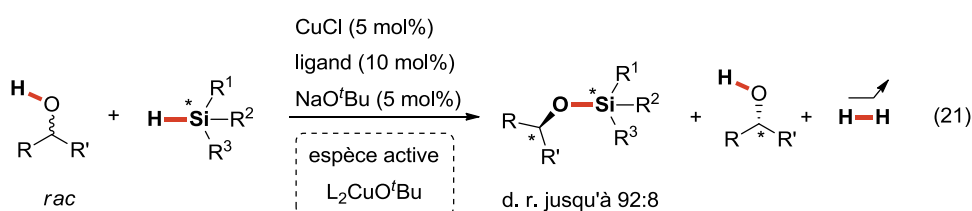
<sup>54</sup> Ito, H.; Watanabe, A.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1869-1871.





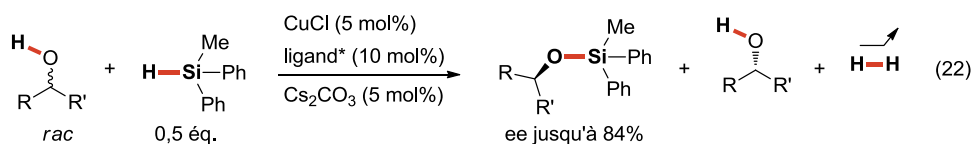
**Schéma II-8.** Etats de transition proposés par Ito *et al.*

Parallèlement à ces résultats, Oestreich développe deux versions asymétriques de cette réaction et apporte des informations mécanistiques supplémentaires, notamment par une étude DFT réalisée par Grimme.<sup>55c</sup> Dans un premier temps, il montre qu'il est possible de résoudre cinétiquement un mélange racémique d'alcool grâce à un silane énantiopur en présence d'un catalyseur achiral (Eq. (21)).<sup>55</sup>



Les calculs DFT prédisent un état de transition cyclique, identique à l'état de transition **I** proposé par Ito,<sup>54</sup> pour l'étape d'addition du silane sur le complexe [Cu-alcoolate] associé à une barrière d'activation très faible. Cette étape se fait avec rétention de configuration sur l'atome de silicium. Les calculs prédisent une augmentation de l'énergie d'activation avec l'encombrement stérique de l'alcoolate, conformément aux observations expérimentales. A partir d'une analyse de la géométrie de l'état de transition, les auteurs concluent que l'étape d'addition du silane sur le cuivre est également responsable de la diastéréosélectivité.

Les substituants de l'alcoolate se trouvant à proximité des ligands portés par le centre métallique dans l'état de transition cyclique, Oestreich propose l'utilisation de ligands chiraux pour la résolution cinétique énantiosélective d'alcools racémiques (Eq. (22)).<sup>56</sup>



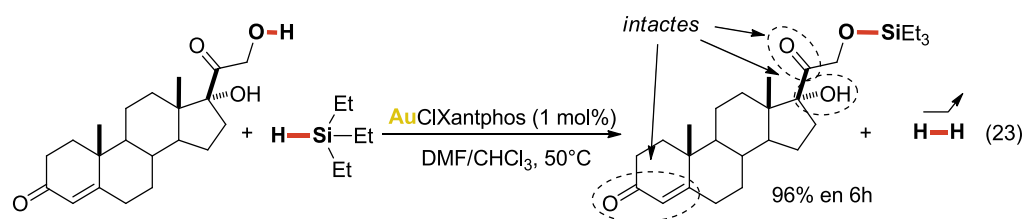
Dans l'ensemble, ces observations expérimentales sont en accord avec un mécanisme réactionnel passant par un complexe hydruure de cuivre (I), comme celui postulé par Ito.

<sup>55</sup> (a) Rendler, S.; Auer, G.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624. (b) Karatas, B.; Rendler, S.; Fröhlich, R.; Oestreich, M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1435–1440. (c) Rendler, S.; Plefka, O.; Karatas, B.; Auer, G.; Fröhlich, R.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Oestreich, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528.

<sup>56</sup> Weickgenannt, A.; Mewald, M.; Muesmann, T. W. T.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2223–2226.

II-3. b) Catalyse par des Complexes d'Or (I)

Un bel exemple de catalyse de la réaction de silylation déshydrogénante d'alcools par un complexe d'or (I) a été publié en 2005 par Ito,<sup>57</sup> quelques semaines seulement après la parution de ses travaux sur la catalyse de cette réaction par des complexes de cuivre (I). Cet article présente les résultats catalytiques obtenus à partir de complexes d'or (I) dans lesquels le métal se trouve coordonné par différents ligands phosphorés, monodentes et bidentes. Le complexe Au<sup>I</sup>-Xantphos montre une très bonne activité catalytique ainsi qu'une excellente sélectivité entre alcool primaire et secondaire, le silane ne réagissant que sur l'alcool primaire (Eq. (23)). La catalyse est efficace tout en étant chimiosélective vis-à-vis d'autres groupes fonctionnels (cétone, aldéhyde, alcène, alcyne, halogène...), ce qui est particulièrement remarquable quand on sait que, dans des conditions différentes, l'or (I) est aussi un bon catalyseur de la réaction de silylation de substrats insaturés.<sup>58</sup>



Le mécanisme postulé ici est identique au mécanisme postulé pour la catalyse au cuivre (Schéma II-7), à la différence que le complexe d'or de départ porte un chlore alors que le complexe de cuivre porte un alcoolate. Dans les deux cas, il s'agit de substituants directement liés au métal et non de contre anions non coordinants. Les auteurs proposent, par analogie à la catalyse au cuivre, un mécanisme faisant intervenir deux étapes de métathèse  $\sigma$ , passant intermédiairement par un complexe hydruure.

En s'appuyant sur ce mécanisme, les auteurs rationalisent la supériorité du ligand Xantphos par rapport aux phosphines monodentes par :

- ✓ sa capacité à stabiliser une géométrie plan trigonal, monomérique, essentielle pour permettre aux métathèses  $\sigma$  d'avoir lieu,

---

<sup>57</sup> Ito, H.; Takagi, K.; Miyahara, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3001-3004.

<sup>58</sup> Pour des exemples de réaction d'hydrosilylation catalysée par des complexes d'or (I) : (a) Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J.; Hosomi, A. *Chem. Commun.* **2000**, 981-982. (b) Wile, B. M.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2007**, 26, 1069-1076. (c) Lantos, D.; Contel, M.; Sanz, S.; Bodor, A.; Horváth, I. T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1799-1805.

✓ son aptitude à activer la liaison Au-X (où X = H, Cl, OR).<sup>59</sup>

Ito propose donc un mécanisme passant par la formation intermédiaire d'un complexe hydrure d'or (I). Ce point nous a semblé particulièrement intéressant. Par analogie avec d'autres métaux de transition, de telles espèces sont régulièrement postulées comme intermédiaires clés dans des cycles catalytiques mettant en jeu des catalyseurs à base d'or.<sup>26b,60,61</sup> Dans certains cas seulement, ces intermédiaires ont pu être observés et modélisés. Cependant, ceux-là proviennent toujours de catalyseurs d'or (0), très différents du système présenté par Ito. Par ailleurs, de nombreux hydrures d'or ont été synthétisés en phase gazeuse ou isolés en matrice solide, parmi lesquels la molécule diatomique la plus simple Au-H.<sup>62</sup> Malheureusement, ces espèces se sont toujours montrées trop réactives pour être caractérisées en solution. Notons au passage que des complexes hétérométalliques présentant un hydrure pontant entre un Au et un autre métal de transition ont été isolés, mais que leur réactivité n'a pas jamais été étudiée.<sup>63</sup> Ainsi, la question du passage par un intermédiaire hydrure d'or (I) au cours d'une catalyse restait non élucidée à l'époque où notre laboratoire a entrepris l'étude présentée dans ce chapitre.

<sup>59</sup> (a) Barrow, M.; Buergi, H. B.; Johnson, D. K.; Venanzi, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2356-2357. (b) Viotte, M.; Gautheron, B.; Kubicki, M. M.; Mugnier, Y.; Parish, R. V. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3465-3473.

<sup>60</sup> Intermédiaires Au-H en catalyse homogène : (a) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 109-117. (b) Wei, C.; Li, C.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584-9585. (c) Skouta, R.; Li, C.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1117-1119.

<sup>61</sup> Intermédiaires Au-H en catalyse hétérogène : (a) Abad, A.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066-4069. (b) Comas-Vives, A.; González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; Ujaque, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4756-4765. (c) Corma, A.; Boronat, M.; González, S.; Illas, F. *Chem. Commun.* **2007**, 3371-3373. (d) Comas-Vives, A.; González-Arellano, C.; Boronat, M.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; Ujaque, G. *J. Cat.* **2008**, *254*, 226-237. (e) Amir-Ebrahimi, V.; Rooney, J. *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 20-24. (f) Conte, M.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.; Chechik, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7189-7196. (g) Maldotti, A.; Molinari, A.; Juárez, R.; Garcia, H. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1831.

<sup>62</sup> Pour des études théoriques et expérimentales sur des hydrures d'or synthétisés en phase gazeuse ou isolés en matrice : (a) Ringström, U. *Nature* **1963**, *198*, 981-981. (b) Wang, X.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12899-12900. (c) Wang, X.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3744-3748. (d) Crawford, M.-J.; Klapötke, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2269-2271. (e) Andrews, L. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 123. (f) Khairallah, G. N.; O'Hair, R. A. J.; Bruce, M. I. *Dalton Trans.* **2006**, 3699-3707.

<sup>63</sup> Exemples de complexes hétérométalliques contenant un motif Au-H-M (M≠Au) : (a) Lehner, H.; Matt, D.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6825-6827. (b) Alexander, B. D.; Johnson, B. J.; Johnson, S. M.; Casalnuovo, A. L.; Pignolet, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4409-4417.

### III- Résultats Expérimentaux

Partant des résultats décrits par Ito en 2005, nous avons entrepris au sein de notre laboratoire une étude mécanistique de la réaction de silylation déshydrogénante des alcools catalysée par des complexes d'or (I) ayant comme objectif la compréhension du cycle catalytique mis en jeu. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'utilisation de ligands bidentes à grand angle de morsure, en particulier le Xantphos, avait permis à Ito d'obtenir une excellente activité catalytique. Néanmoins, ces ligands ne lui ont pas permis d'isoler d'espèces intermédiaires du cycle catalytique, si bien que le complexe hydruure d'or qu'il postule reste une hypothèse.

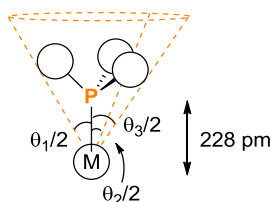
L'étude mécanistique entreprise au laboratoire a donc été orientée, dans un premier temps, vers la recherche d'un système ligand/contre-ion/solvant permettant de stabiliser de potentiels intermédiaires. Les résultats expérimentaux présentés aux paragraphes III-2, III-3 et III-4 ont été obtenus par Aurélie Escalle-Lewis.

#### III-1. Choix du Ligand Ancillaire

##### III-1. a) Propriétés Stériques des Phosphines Monodentes et Bidentes

L'importance des propriétés stériques d'un ligand est reconnue par Tolman en 1970.<sup>64</sup> Avant cela, une variation dans la réactivité d'un complexe était généralement interprétée comme résultant d'une modification des propriétés électroniques des ligands.

Afin de quantifier l'encombrement stérique d'un ligand, Tolman propose l'utilisation d'un paramètre géométrique appelé angle de cône (ou angle de Tolman).<sup>64,65</sup>



**Schéma III-1.** Angle de Tolman :  $\theta = \frac{2}{3} \left( \frac{\theta_1}{2} + \frac{\theta_2}{2} + \frac{\theta_3}{2} \right)$ .

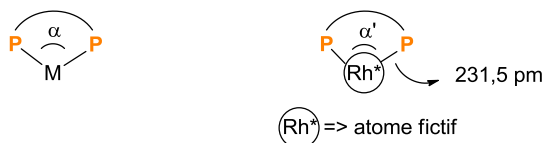
---

<sup>64</sup> Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956-2965.

<sup>65</sup> Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.

Pour calculer cet angle, il définit un cône imaginaire passant par les substituants de la phosphine et dont le sommet est un métal situé à 2,28Å du phosphore. L'angle  $\theta$  correspond à la moyenne des angles formés au sommet de ce cône.

Cette définition ne s'applique pas aux phosphines bidentes, pour lesquelles un autre paramètre a été proposé par la suite. Il s'agit de l'angle P-M-P formé entre le ligand et un métal et communément appelé angle de morsure (Schéma III-2).<sup>66</sup> En 1990, Casey et Whiteker vont plus loin en introduisant un angle de morsure propre à chaque ligand bidente qu'ils nomment « angle de morsure naturel ».<sup>67</sup> Cet angle est calculé par mécanique moléculaire et va ainsi permettre de classer objectivement les ligands les uns par rapport aux autres en supprimant les artifices liés à leur coordination sur un métal (qui apparaissent sur les angles de morsure mesurés à partir de structures cristallographiques). Pour une diphosphine quelconque, ils définissent cet angle comme l'angle P-M-P idéal adopté par le ligand lorsqu'il est coordonné à un atome de rhodium fictif placé à 2,315 Å et pour lequel la constante de force de flexion associée est fixée à 0 kcal.mol<sup>-1</sup>.rad<sup>-2</sup>. L'utilisation d'un atome fictif permet de supprimer les interactions électroniques entre le ligand et le métal pour se concentrer sur les contraintes imposées par le squelette.



**Schéma III-2.** Angle de morsure (expérimental) et angle de morsure naturel (théorique).

### III-1. b) Relation entre Propriétés Stériques et Electroniques

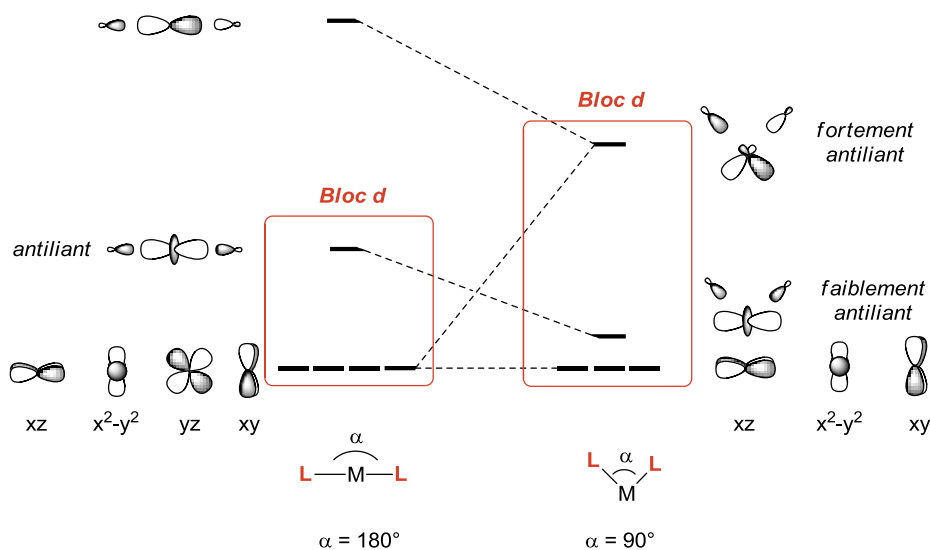
De nombreuses études ont montré que les propriétés d'un ligand, tant stériques qu'électroniques, peuvent être à l'origine de profonds changements dans le mode de coordination de ce ligand à un métal ou dans l'activité catalytique du complexe qui en résulte. Si ces effets sont souvent traités séparément, il est clair aujourd'hui que les uns influent sur les autres, et vice-versa. Pour illustrer cela, il suffit de regarder comment évoluent, qualitativement, les énergies des orbitales d'un métal coordonné par deux ligands monodentes

<sup>66</sup> Pour des discussions sur l'importance de l'angle de morsure en catalyse : (a) van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741-2770. (b) Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519-1530.

<sup>67</sup> Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299-304.

quelconques en fonction de l'angle  $\alpha$  formé par le fragment L-M-L. Pour des ligands dont l'encombrement stérique est raisonnable, ce diagramme permet de prédire la géométrie que va adopter un complexe en fonction de la nature du métal et de son degré d'oxydation. En revanche, si les deux ligands sont remplacés par un ligand bidenté, alors l'angle  $\alpha$  sera imposé par le squelette et le diagramme de Walsh va permettre d'anticiper quel intermédiaire d'un cycle catalytique sera stabilisé par ce ligand.

Otuska reporte, dès 1980, un diagramme de Walsh illustrant l'évolution des énergies des orbitales  $d$  d'un complexe  $PtL_2$  (Schéma III-3).<sup>68</sup> Ces résultats expliquent notamment pourquoi un complexe de platine (0) ( $d^{10}$ ) va préférer adopter une géométrie linéaire plutôt qu'une géométrie coudée (l'orbitale moléculaire la plus antiliante est moins haute en énergie). D'un point de vue expérimental, il a été observé que l'étape d'addition oxydante sur un métal de configuration  $d^{10}$  pouvait être facilitée par l'emploi d'un ligand à faible angle de morsure.<sup>69</sup> A l'inverse, l'étape d'élimination réductrice à partir d'un métal de configuration  $d^8$  est facilitée par l'emploi d'un ligand à grand angle de morsure.<sup>70</sup>



**Schéma III-3.** Diagramme de Walsh associé au complexe  $PtL_2$ .

Il apparaît ainsi que les propriétés stériques d'un ligand influencent ses propriétés électroniques et que le choix du meilleur ligand pour un système donné doit se faire en considérant ces deux aspects conjointement.

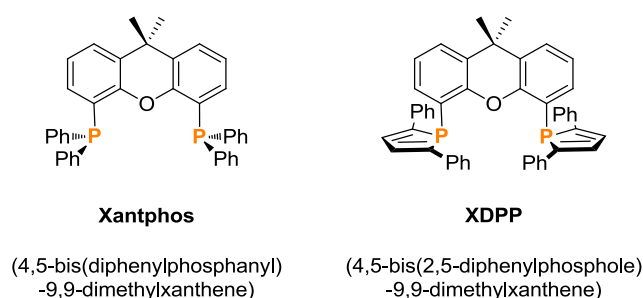
<sup>68</sup> Yoshida, T.; Tatsumi, K.; Otuska, S. *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 713-727.

<sup>69</sup> Voir, entre autres : Portnoy, M.; Milstein, D. *Organometallics* **1993**, 12, 1665-1673.

<sup>70</sup> Brown, J. M.; Guiry, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 249-259.

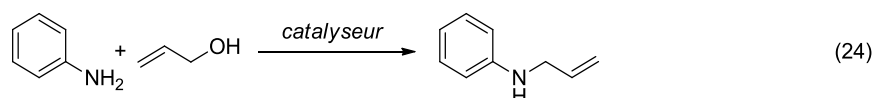
### III-1. c) Le XDPP comme Ligand Ancillaire

Dans le cadre de notre étude, c'est le ligand XDPP qui a été choisi comme ligand ancillaire. Il s'agit d'un ligand phosphoré bidenté à grand angle de morsure possédant un squelette rigide xanthène et dont la structure ressemble à celle du Xantphos (Schéma III-4). Il se distingue de ce dernier par les substituants portés par les deux atomes de phosphore : les phényles du Xantphos sont remplacés par un cycle phosphole, lui-même substitué en positions 2 et 5 par des phényles.

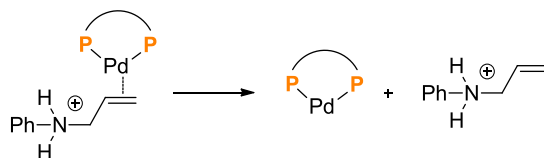


**Schéma III-4.** Ligands Xantphos et XDPP.

Ce ligand a été développé au laboratoire en 2007 au cours de travaux sur la réaction d'allylation d'amines primaires par des alcools allyliques non activés (Eq. (24)).<sup>71-73</sup>



Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence une supériorité des ligands  $\pi$ -accepteurs pour la catalyse de cette réaction,<sup>72</sup> tendance qui a ensuite été rationalisée par des calculs DFT (B3PW91) dans lesquels l'étape de décooordination de l'allyl du métal réduit apparait comme étant l'étape cinétiquement déterminante (Schéma III-5).<sup>73</sup>



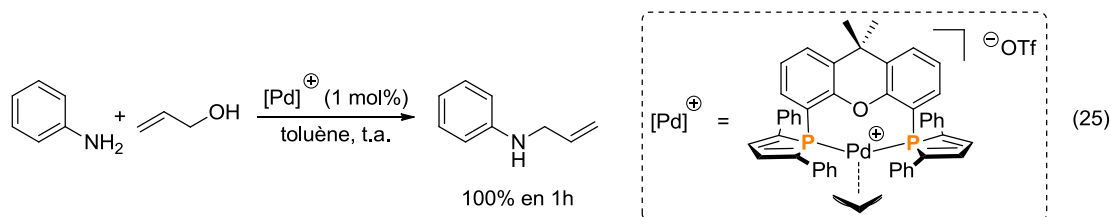
**Schéma III-5.** Etape cinétiquement déterminante dans le cas de la catalyse au palladium.

<sup>71</sup> Synthèse et utilisation du XDPP pour la réaction d'allylation d'amines primaires catalysée au Pd(II) : Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics* **2007**, 26, 1846-1855.

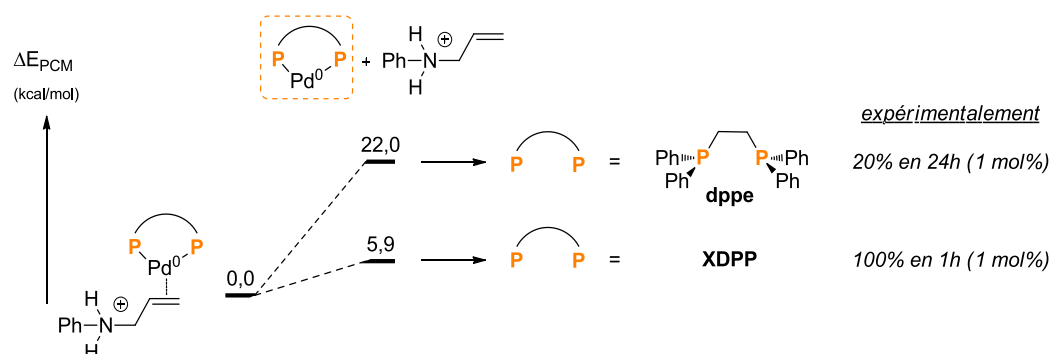
<sup>72</sup> Thoumazet, C.; Grützmacher, H.; Deschamps, B.; Ricard, L.; le Floch, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911-3922.

<sup>73</sup> Piechaczyk, O.; Thoumazet, C.; Jean, Y.; le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14306-14317.

L'intermédiaire formé lors de cette étape est un complexe de palladium (0) à 14 électrons de valence, haut en énergie. C'est pour stabiliser cet intermédiaire que les auteurs ont proposé l'utilisation du ligand XDPP comme ligand ancillaire. La suite leur a donné raison puisque le complexe cationique [(XDPP)Pd(allyl)][OTf] s'est révélé être un excellent catalyseur de la réaction d'allylation d'amines primaires (Eq. (25)).<sup>71</sup>



Des calculs DFT effectués sur l'étape de décooordination de l'ammonium confirment l'influence du ligand à ce niveau du cycle catalytique : dans le cas du complexe présentant un ligand XDPP, l'écart énergétique entre l'intermédiaire à 14 électrons de valence et le complexe initial est estimé à 5,9 kcal/mol, tandis qu'il est estimé à 22,0 kcal/mol dans le cas du complexe parent pour lequel le métal est chélaté par la dppe (Schéma III-6).<sup>71</sup>



**Schéma III-6.** Résultats DFT sur l'étape cinétiquement déterminante.

Deux facteurs sont responsables de cette différence :

- ✓ d'une part, l'angle de morsure du XDPP, plus grand que celui de la dppe, permet au palladium d'adopter une géométrie presque linéaire, privilégiée pour les métaux  $d^{10}$ ,
- ✓ d'autre part, les propriétés  $\pi$ -acceptrices du XDPP permettent une rétrodonation du métal vers le ligand et contribuent à stabiliser le degré d'oxydation 0 du palladium.

Ces résultats confirment que la combinaison des propriétés stériques et électroniques du ligand XDPP en fait un excellent candidat pour la stabilisation d'espèces exotiques riches en électrons.



### III-1. d) Ligands Xantphos et XDPP : Quelles Différences ?

La question qui se pose alors est comment (et pourquoi) le ligand XDPP permettrait de stabiliser des espèces que le Xantphos n'a pas permis d'isoler ?

Afin d'y répondre, nous allons tenter de comprendre les différences géométriques qui existent entre ces deux ligands. Pour cela, commençons par l'analyse des structures cristallographiques de deux composés phosphorés modèles, la triphénylphosphine d'une part et le 1,2,5-triphénylphosphole d'autre part.<sup>74,75</sup> Les angles autour du phosphore sont reportés sur le Schéma III-7. Dans le cas de la triphénylphosphine, les trois angles sont quasiment identiques, avec des valeurs situées entre 102 et 104°. Ces valeurs sont inférieures à la valeur théorique attendue pour un tétraèdre parfait (109,47°) puisque la répulsion électronique entre la paire libre et les substituants prédomine sur la répulsion stérique entre les substituants. Dans le cas du 1,2,5-triphénylphosphole, le phosphore se trouve à l'intérieur d'un cycle phosphole, ce qui contraint fortement l'un des trois angles C-P-C, dont la valeur est alors réduite à 91°. La fermeture de cet angle est partiellement compensée par l'ouverture des deux autres. Ainsi, la somme des trois angles autour du phosphore dans ce composé n'est que légèrement inférieure à celle trouvée dans la triphénylphosphine (301° *vs* 309°). Autrement dit, le cône formé par les substituants autour du phosphore ne semble pas particulièrement affecté par le remplacement de deux phényles par un cycle phosphole.



**Schéma III-7.** Angles entourant le phosphore dans la triphénylphosphine et dans le 1,2,5-triphénylphosphole.<sup>74,75</sup>

Pourtant, les ligands XDPP et Xantphos présentent des propriétés stériques différentes, comme en attestent des travaux récents dans lesquels les auteurs comparent la coordination de ces deux ligands à du nickel (II)<sup>76</sup> et à du platine (II)<sup>77,78</sup> (Eq. (26) et Schéma III-8).

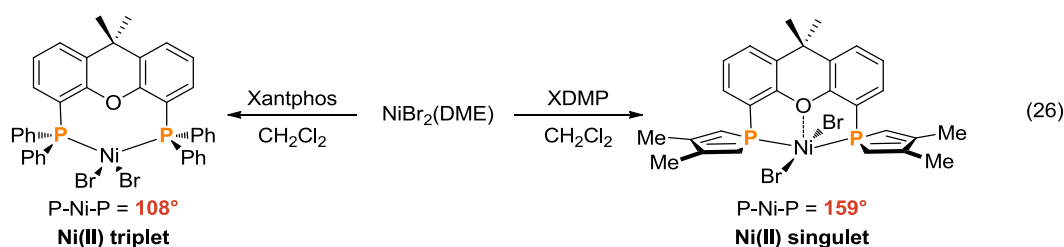
<sup>74</sup> Structure RX de la triphénylphosphine : Daly, J. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799-3810.

<sup>75</sup> Structure RX du 1,2,5-triphénylphosphole : Toullec, P. **2002**, *non publié*.

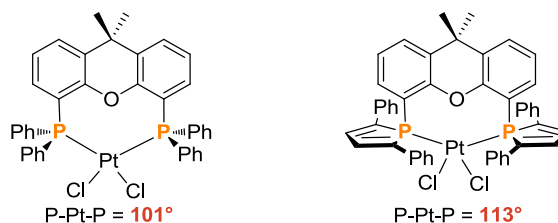
<sup>76</sup> Complexes [NiBr<sub>2</sub>(Xantphos)] et [NiBr<sub>2</sub>(XDMP)] : Mora, G.; van Zutphen, S.; Klemps, C.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10365-10371.

<sup>77</sup> Complexe [PtCl<sub>2</sub>(XDPP)] : Mora, G.; Piechaczyk, O.; Houdard, R.; Mézailles, N.; Le Goff, X. F.; le Floch, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10047-10057.

Dans le cas du nickel (Eq. (26)), la coordination du Xantphos, tout comme celle du ligand XDMP (analogue au XDPP dont les positions 2 et 5 ne sont plus substituées par des phényles mais les positions 3 et 4 le sont par des méthyles), conduit à la formation de complexes paramagnétiques (nickel (II) triplet) invisibles en RMN. Cependant, les auteurs observent l'apparition de signaux RMN associés à un changement de couleur indiquant un changement de configuration électronique dans l'état fondamental lorsque la solution contenant le complexe  $[\text{NiBr}_2(\text{XDMP})]$  est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . De plus, la cristallisation de ce complexe à température ambiante produit des cristaux dans lesquels le métal adopte une géométrie plan carré. Les auteurs calculent pour ce complexe (DFT ; B3PW91) un faible écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet ( $\Delta E = 2,4 \text{ kcal/mol}$ ), en accord avec les observations précédentes. Aucun changement dans le spectre RMN n'est observé pour le complexe  $[\text{NiBr}_2(\text{Xantphos})]$ , laissant présumer un écart énergétique plus important entre ces deux états (écart calculé :  $\Delta E = 14,4 \text{ kcal/mol}$ ).



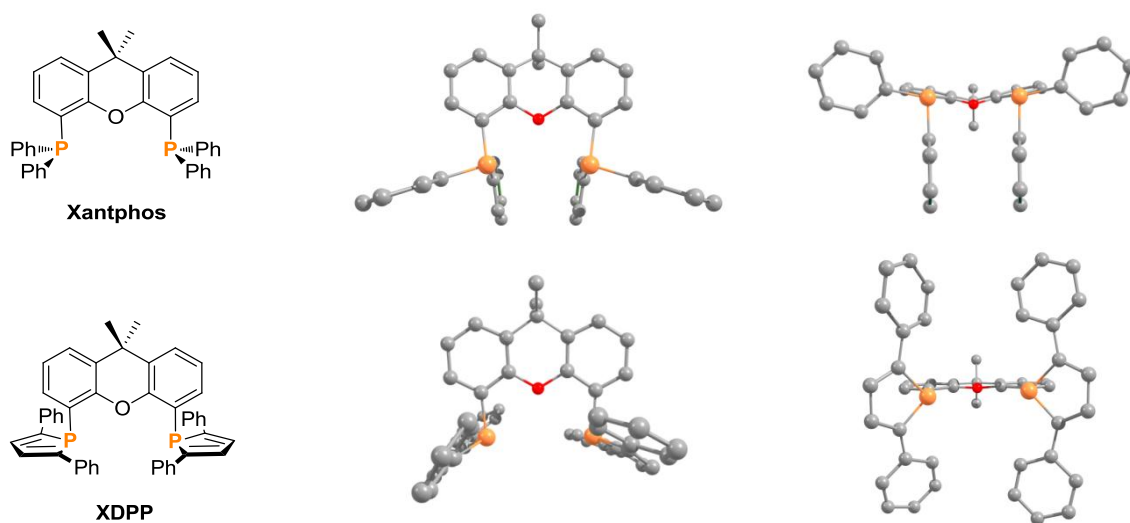
L'exemple du platine est plus simple puisqu'il ne fait pas intervenir de changement de multiplicité de spin. Les complexes  $[\text{PtCl}_2(\text{Xantphos})]$  et  $[\text{PtCl}_2(\text{XDPP})]$  sont tous deux singulets et adoptent une géométrie plan carré distordue. Une comparaison de leurs structures cristallographiques (Schéma III-8) met en évidence l'influence des ligands sur l'angle de morsure des complexes associés. Le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{Xantphos})]$  présente un angle P-Pt-P de  $101^\circ$  quand le complexe analogue du XDPP présente un angle de  $113^\circ$ .



**Schéma III-8.** Coordination du Xantphos et du XDPP sur du platine (II).

<sup>78</sup> Complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{Xantphos})]$  : Niksch, T.; Görls, H.; Friedrich, M.; Oilunkaniemi R.; Laitinen, R.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74-94.

L'analyse des structures cristallographiques des deux ligands isolés permet d'interpréter cette différence au niveau de leurs angles de morsure (Figure III-1).



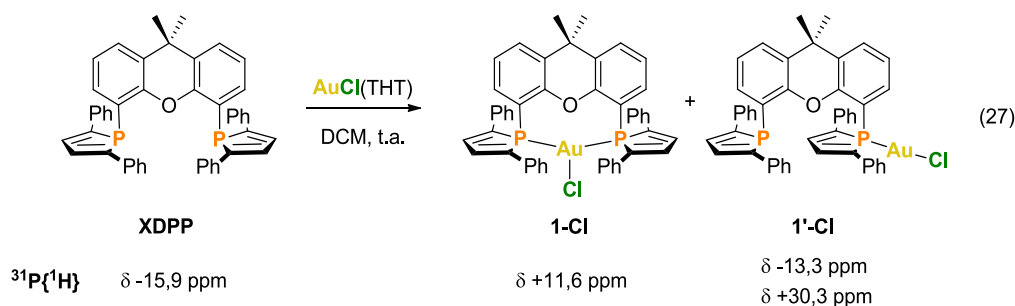
**Figure III-1.** Structures cristallographiques des ligands Xantphos et XDPP. Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

Si l'encombrement stérique autour de chaque phosphore subit peu l'influence des substituants, l'orientation des groupements phosphorés par rapport au reste du squelette, quant à elle, est considérablement modifiée. Une interaction de type  $\pi$ -stacking a lieu dans le Xantphos alors que l'orientation des phényles du cycle phosphole la rend impossible (les phényles étant conjugués avec le motif diénique du phosphole, ils se trouvent dans le plan du cycle et ne peuvent pas se faire face). Cette interaction modifie l'orientation des paires libres des phosphores, ce qui va avoir des conséquences sur le recouvrement entre les orbitales du ligand et celles du métal.

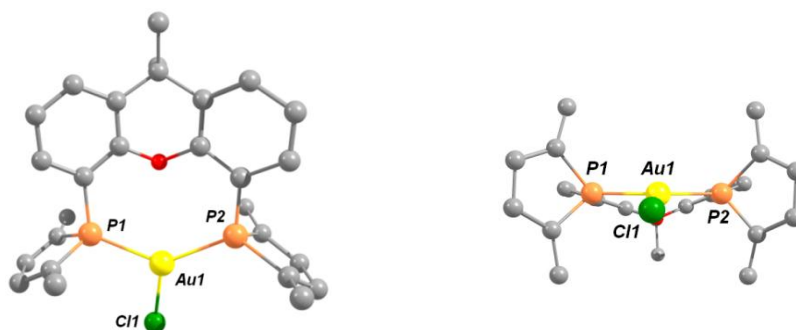
## III-2. Synthèse des Complexes Au<sup>I</sup>-XDPP Cationiques

### III-2. a) Coordination du XDPP

La coordination du XDPP sur l'or est réalisée par réaction du ligand sur le précurseur AuCl(THT) dans le dichlorométhane à température ambiante (Eq. (27)). Cette réaction conduit quantitativement à la formation de deux produits dans des proportions identiques. Sur la base des spectres RMN <sup>31</sup>P, il a été postulé qu'un des produits correspond au complexe d'or (I) chélaté (**1-Cl**) et le second à un complexe monocoordiné (**1'-Cl**).



La coexistence de ces deux complexes peut signifier qu'il y ait un équilibre entre les deux modes de coordination. Si tel est le cas, il faudrait que le ligand puisse changer de conformation suffisamment rapidement afin de passer de sa forme dans laquelle les deux paires libres des phosphores pointent vers l'intérieur du ligand à celle dans laquelle une des paires libres pointe vers l'intérieur et l'autre vers l'extérieur. Un tel réarrangement se fait formellement par inversion d'un atome de phosphore. La barrière d'inversion d'un composé modèle, de type 1,2,5-triarylphosphole, a été calculée à 16 kcal/mol,<sup>79</sup> en accord avec des résultats expérimentaux antérieurs.<sup>80</sup> Des cristaux du complexe **1-Cl** ont été obtenus par diffusion dans l'hexane d'une solution saturée contenant **1-Cl** et **1'-Cl** (Figure III-2). L'angle de morsure P-Au-P est de 131°, loin de sa valeur idéale (120°).



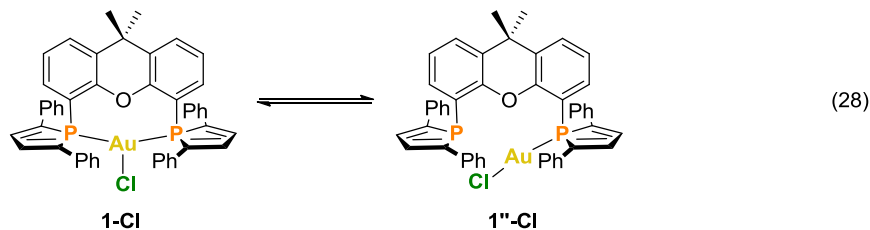
**Figure III-2.** Structure cristallographique du complexe **1-Cl**. Les hydrogènes et les phényles ont été omis pour des raisons de clarté (seuls les carbones *ipso* apparaissent sur la figure). Distances et angles caractéristiques : Au1-P1, 2,348 Å ; Au1-P2, 2,318 Å ; Au1-Cl1, 2,473 Å ; P1-Au1-P2, 131°.

Le complexe monocoordiné, quant à lui, n'a pu être cristallisé. Néanmoins, la dissolution des cristaux de **1-Cl** redonne le même spectre RMN  $^{31}\text{P}$  que celui observé pour le mélange

<sup>79</sup> Résultats non publiés. Calculs DFT (B3PW91). Thèse de doctorat, Aurélie Escalle-Lewis, 2012, p. 38.

<sup>80</sup> Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205-6216.

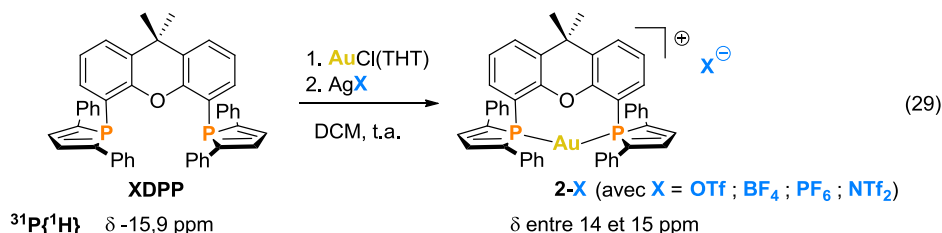
équimolaire des deux composés, suggérant un équilibre dynamique entre ces complexes en solution. Or, un équilibre entre **1-Cl** et **1'-Cl** impliquerait une étape de décoordination de l'or et ne paraît pas réaliste dans les conditions expérimentales (solvant non coordinant). En revanche, une nouvelle conformation peut être postulée pour le complexe monocoordiné (**1''-Cl**), dans laquelle le ligand garderait la même conformation (les paires libres des phosphores vers l'intérieur) (Eq. (28)).



En 2009, l'équipe d'Ito a publié des résultats complémentaires sur la réaction de silylation déshydrogénante.<sup>81</sup> Dans cet article, dont le cœur est une étude mécanistique qui sera détaillée au paragraphe IV-2. a), les auteurs reportent la structure d'un complexe parent du **1-Cl** dans lequel le ligand bidentate est le Xantphos. Contrairement à ce qui est observé avec le XDPP, la complexation du Xantphos sur le précurseur AuCl(THT) conduit à la formation d'un seul produit ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  -28,8 ppm). Ce complexe cristallise dans une géométrie plan trigonal et affiche un angle de morsure de  $117^\circ$ , très proche de l'angle idéal. Ceci semble indiquer que le ligand Xantphos s'accommode plus aisément à la géométrie trigonale que le ligand XDPP et laisse entrevoir un comportement différent des deux complexes résultants.

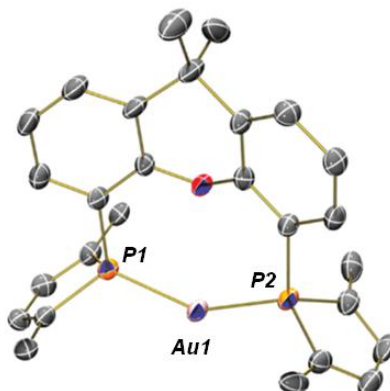
### III-2. b) Abstraction du Chlorure

Afin de s'affranchir de l'équilibre entre le complexe chélate **1-Cl** et le complexe monocoordiné **1''-Cl** et d'obtenir un complexe bien défini, le mélange réactionnel a été traité par divers sels d'argent. Une série de complexes d'or (I) cationiques différant par la nature de leur contre anion a ainsi été obtenue (Eq. (29)).



<sup>81</sup> Ito, H.; Saito, T.; Miyahara, T.; Zhong, C.; Sawamura, M. *Organometallics* **2009**, 28, 4829-4840.

Les complexes **2-X** ont été isolés et caractérisés par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et diffraction des rayons X (Figure III-3).



**Figure III-3.** Structure cristallographique du complexe **2-OTf**. Les hydrogènes et les phényles ont été omis pour des raisons de clarté (seuls les carbones *ipso* apparaissent sur la figure). Distances et angles caractéristiques : Au1-P1, 2,300 Å ; Au1-P2, 2,301 Å ; **P1-Au1-P2, 147°**.

Tous ces complexes cationiques sont des complexes chélates dans lesquels le XDPP se coordine à l'or par ses deux phosphores (il n'existe plus d'équilibre évident entre cette forme et une forme monocoordinée). L'angle de morsure P-Au-P est de 147° dans le complexe **2-OTf**. Cette valeur est de loin inférieure à la valeur théorique attendue pour une géométrie linéaire (180°) ainsi qu'aux valeurs déjà observées pour des complexes cationiques dans lesquels l'or est chélaté par des diphosphines (153° à 176°).<sup>82</sup> Cette contrainte imposée par le XDPP devrait être à l'origine d'une réactivité intéressante de ce complexe, bien qu'il soit difficile d'en prédire l'évolution à ce stade car deux effets se superposent :

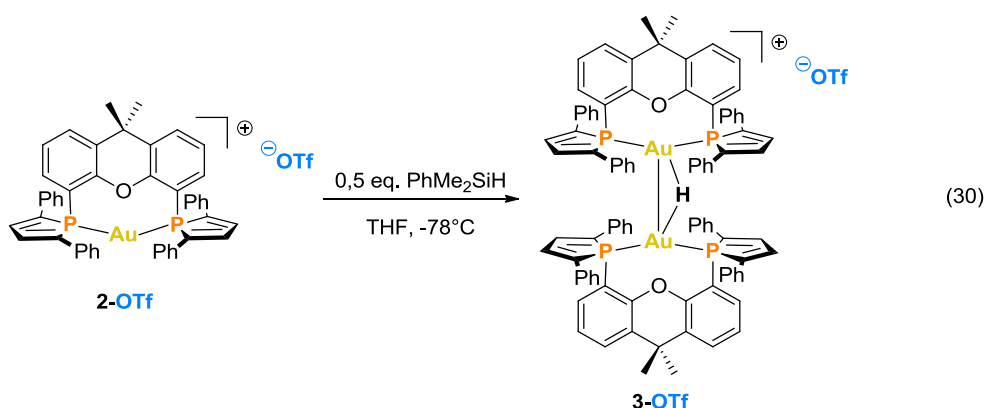
- ✓ d'une part, la forme cationique du complexe devrait rendre le métal plus électrophile,
- ✓ d'autre part, la fermeture de l'angle de morsure devrait déstabiliser la HOMO du complexe (Schéma III-3) et donc rendre le métal plus nucléophile.

---

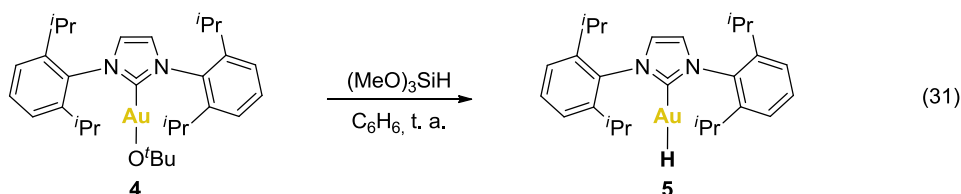
<sup>82</sup> Voir, par exemple : (a) Nasser, N.; Eisler, D. J.; Puddephatt, R. J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1953-1955. (P-Au-P=169°) (b) Partyka, D. V.; Updegraff III, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5388-5397. (P-Au-P=153°) (c) Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Organometallics* **2008**, 27, 1675-1678. (P-Au-P=165°) (d) Poorters, L.; Armspach, D.; Matt, D.; Toupet, L.; Choua, S.; Turek, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9448-9461. (P-Au-P=163°) (e) Heuer, B.; Pope, S. J. ; Reid, G. *Polyhedron* **2000**, 19, 743-749. (P-Au-P=172°)

III-3. Stabilisation d'un Complexe Hydrure Au<sup>I</sup>-XDPP

La réaction du complexe cationique **2-OTf** en présence de 0,5 équivalent de phényl-diméthylsilane conduit à la formation d'une espèce hydrure d'or (I), notée **3-OTf** (Eq. (30)). Cette réaction se fait quantitativement à -78°C dans le THF, tandis qu'elle conduit principalement à la formation de particules d'or métallique à température ambiante.<sup>83</sup>



Parallèlement à ces résultats obtenus au laboratoire, Sadighi a publié la synthèse et la caractérisation du premier complexe hydrure d'or (I) monomérique, le complexe (IPr)AuH, **5** (où IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène) (Eq. (31)).<sup>84</sup> Le déplacement chimique de l'hydrure en RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) est de 3,4 ppm.

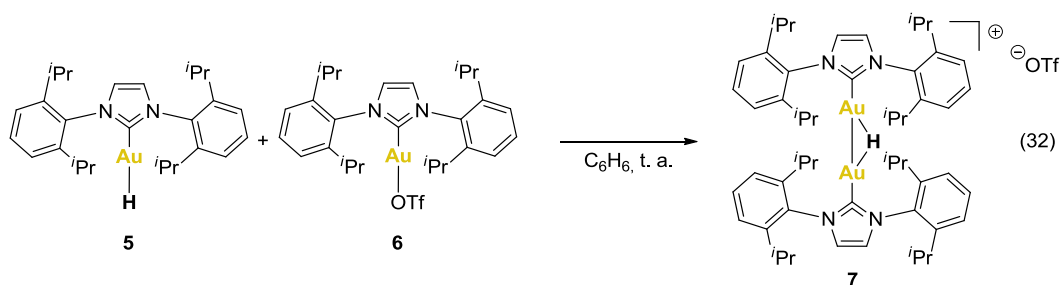


Les auteurs décrivent également la formation d'un complexe dimérique **7** par réaction de **5** avec le complexe cationique (IPr)AuOTf (Eq. (32)). Le déplacement chimique de l'hydrure dans ce complexe est de 0,4 ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). La distance entre les deux atomes d'or (2,710 Å) est légèrement inférieure à la somme des rayons covalents des deux atomes d'or (1,36 Å,<sup>85</sup> soit une somme de 2,72 Å) et se situe dans la gamme des distances associées aux interactions aurophiles (entre 2,50 et 3,50 Å).<sup>39</sup>

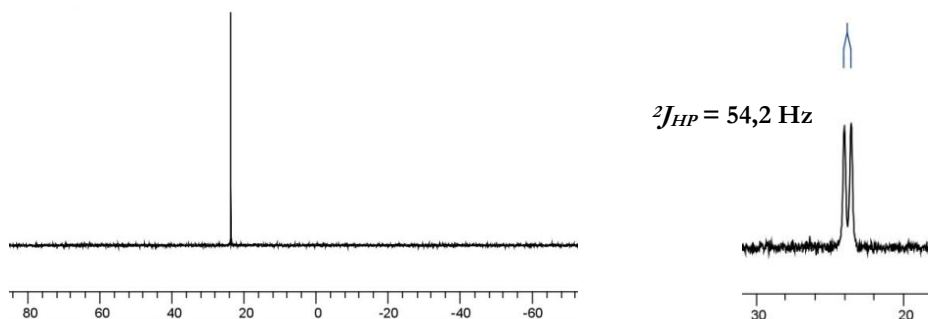
<sup>83</sup> Escalle, A.; Mora, G.; Gagosz, F.; Mézailles, N.; Le Goff, X.-F.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8415-8422.

<sup>84</sup> Tsui, E. Y.; Müller, P.; Sadighi, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8937-8940.

<sup>85</sup> Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.



Revenons à la caractérisation de notre complexe hydruure **3-OTf**. Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^{31}\text{P}$  sont représentés sur la Figure III-4. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  découplé proton, à gauche, montre la présence d'un singulet à 23,8 ppm, indiquant que les phosphores de ce complexe sont tous équivalents chimiquement. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  couplé proton, quant à lui, fait apparaître un doublet à 23,8 ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 54,2 \text{ Hz}$ ), attestant de la présence d'un hydrogène couplant avec les phosphores du ligand. Ces deux expériences indiquent que les phosphores sont équivalents et interagissent de la même façon avec l'hydrogène mais ne permettent pas de conclure quant à la nature monomérique ou dimérique du complexe en solution. Aucun signal correspondant à l'hydruure n'est par ailleurs visible sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **3-OTf**.

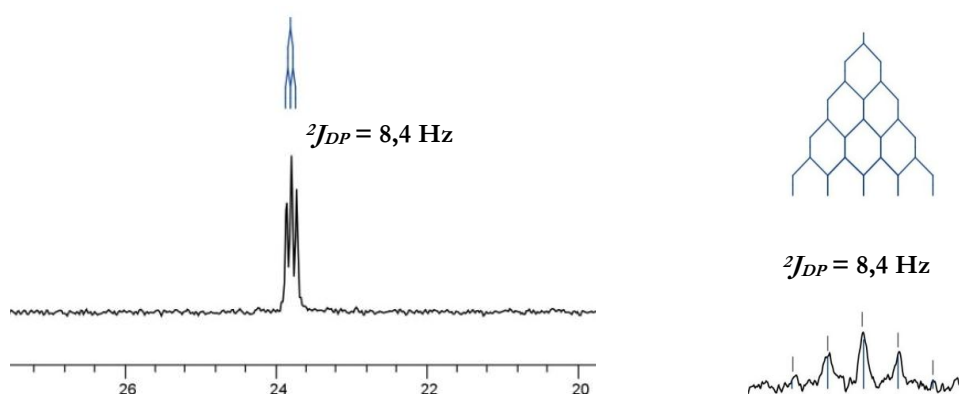


**Figure III-4.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) du complexe **3-OTf**.

Afin de caractériser correctement l'hydruure, l'analogue deutéré du complexe **3-OTf** a donc été synthétisé. Son spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fait apparaître un triplet à 23,8 ppm ( $^2J_{\text{DP}} = 8,4 \text{ Hz}$ ) tandis que son spectre  $^2\text{H}$  montre la présence d'un quintuplet ( $^2J_{\text{DP}} = 8,4 \text{ Hz}$ ) caractéristique d'un deutérium entouré par (au moins) quatre phosphores équivalents (Figure III-5). Le déplacement chimique de l'hydruure (7,04 ppm) est dans la gamme des déplacements chimiques observés pour des complexes de type  $\text{L}_n\text{M-H}$  dans lesquels M est un métal de

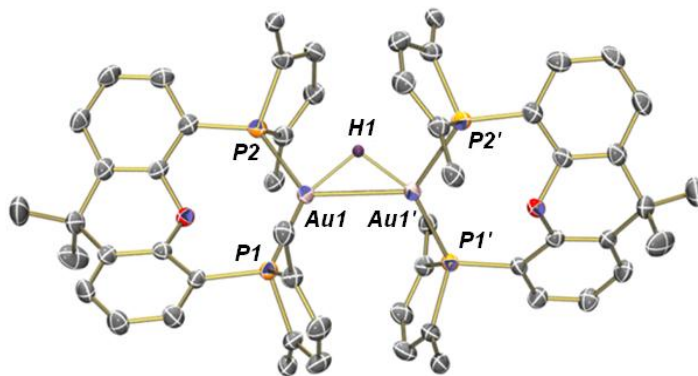


transition de configuration  $d^{10}$ .<sup>84,86,87</sup> Ces hydrures apparaissent tous déblindés par rapport à qui est attendu pour des complexes hydrures métalliques (habituellement entre -5 et -25 ppm). Cette tendance est interprétée par Hrobárik et Kaupp comme résultante d'un changement de symétrie au niveau de l'orbitale moléculaire occupée contribuant majoritairement au signal RMN, qui passe de  $\sigma$  pour les métaux  $d^{10}$  à  $\pi$  pour les autres.<sup>88</sup>



**Figure III-5.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (gauche) et  $^2\text{H}$  (droite) de l'analogue deutéré.

Des cristaux de **3-OTf** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution de DCM à température ambiante (Figure III-6).



**Figure III-6.** Structure cristallographique du complexe **3-OTf**. Le contre ion, les hydrogènes et les phényles ont été omis pour des raisons de clarté (seuls les carbones *ipso* et l'hydruire apparaissent sur la figure). Distances et angles caractéristiques : Au1-P1, 2,308 Å ; Au1-P2,

<sup>86</sup> [Cu-H] : 2.7 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : Mankad, N. P.; Laitar, D. S.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2004**, 23, 3369-3371.

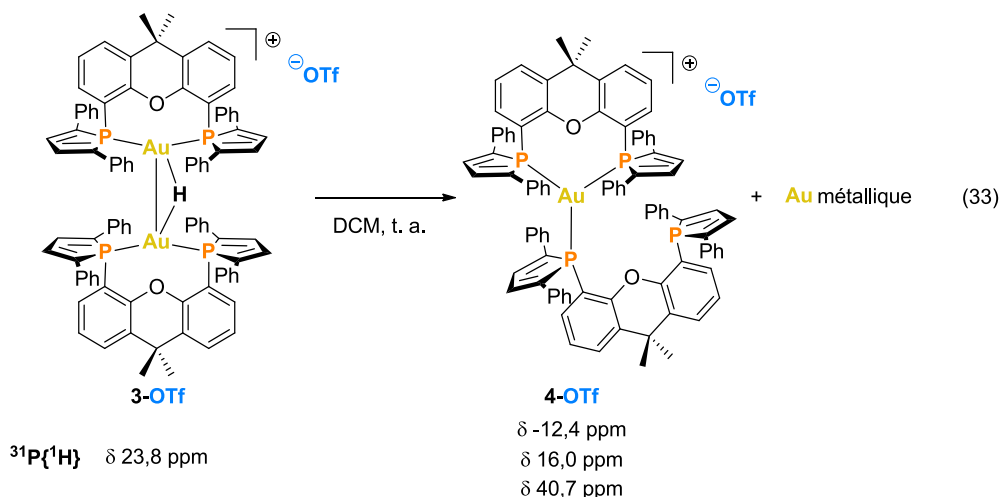
<sup>87</sup> [Zn-H] : 4.8 ppm, [Cd-H] : 6.8 ppm et [Hg-H] : 14.6 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : Zhu, Z.; Brynda, M.; Wright, R. J.; Fischer, R. C.; Merrill, W. A.; Rivard, E.; Wolf, R.; Fettingner, J. C.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10847-10857.

<sup>88</sup> Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Meier, F.; Repický, M.; Komorovský, S.; Kaupp, M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5654-5659.

2,446 Å ; Au1-Au1', 2,754 Å ; **Au1-H1, 1,70 Å** ; **P1-Au1-P2, 125°** ; P1-Au1-H1, 145° ; P2-Au1-H1, 89° ; P2-Au1-Au1'-P2', 83° ; P1-Au1-Au1'-P1', 62° ; P1-Au1-Au1'-P2', 72°.

La structure fait ressortir un axe de symétrie  $C_2$  passant par l'hydruure et le centre la liaison Au-Au. La distance Au-Au est proche de celle obtenue par Sadighi *et al.* (2,754 Å *vs* 2,710 Å),<sup>84</sup> indiquant l'existence d'une interaction aurophilique dans ce complexe. L'hydruure a été localisé par diffraction des rayons X. Il ponté symétriquement entre les deux atomes d'or (mode de coordination  $\mu^2$ ). La distance Au-H (1,70 Å) est dans la gamme des distances reportées pour des systèmes proches, de type Au-H-M où M est un métal de transition autre que l'or (1,72 Å dans  $[\text{PPh}_3\text{Au}(\mu\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5]$  ; 1,72 Å dans  $[\text{PPh}_3\text{Au}(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  et 1,70 Å dans  $[(\text{PPh}_3\text{Au})_3(\mu\text{-H})_3\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)]$ .<sup>89,90,91</sup> Aucune comparaison avec des systèmes de type Au-H-Au n'est possible à ce jour puisque l'analyse par diffraction des rayons X des deux complexes hydruures de Sadighi, respectivement **5** et **7**, n'a pas permis aux auteurs de localiser cet hydrogène.<sup>84</sup>

Le complexe **3-OTf** se décompose en 18h dans le DCM à température ambiante pour former le complexe tricoordiné **4-OTf** et des particules d'or métallique (Eq. (33)).



Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du complexe **4-OTf** montre la présence de signaux caractéristiques : un triplet à 40,7 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 196$  Hz, P du XDPP monocoordiné), un doublet à 16 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 196$  Hz, P du XDPP dicoordiné) ainsi qu'un singulet à -12,4 ppm (P libre).

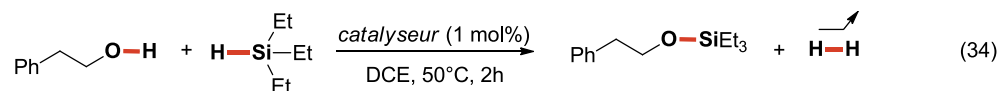
<sup>89</sup> Green, M.; Orpen, A. G.; Salter, I. D.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2497-2503.

<sup>90</sup> Albinati, A.; Lehner, H.; Venanzi, L. M.; Wolfer, M. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3933-3939.

<sup>91</sup> Albinati, A.; Venanzi, L. M.; Wang, G. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3660-3669.

### III-4. Activité Catalytique

Les complexes **2-X** (où X représente le contre anion) et **3-OTf** décrits ci-dessus ont été testés en catalyse de la réaction de silylation déshydrogénante des alcools (Eq. (34)).



La seule différence entre la procédure utilisée ici et celle proposée par Ito<sup>57</sup> est l'utilisation d'un seul équivalent de silane, contre deux auparavant. La réaction s'est avérée être quantitative en 24 heures quel que soit le catalyseur utilisé. Le suivi de la réaction par RMN <sup>1</sup>H a néanmoins permis de mettre en évidence une influence du contre anion sur la cinétique de la catalyse. Afin de comparer l'activité des différents catalyseurs, les rendements obtenus après 2 heures de réaction dans le dichloroéthane (DCE) sont donnés dans le Tableau III-1.

Catalyseur	Température	Rendement RMN (%)
-	50°C	4
<b>2-OTf</b>	50°C	100
<b>2-OTf</b>	20°C	13
<b>2-PF<sub>6</sub></b>	50°C	49
<b>2-NTf<sub>2</sub></b>	50°C	34
<b>2-BF<sub>4</sub></b>	50°C	25
<b>3-OTf</b>	50°C	100

**Tableau III-1.** Résultats catalytiques obtenus dans les conditions décrites à l'équation (34).

L'interprétation de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ la réaction est possible thermodynamiquement ( $\eta = 4\%$  sans catalyseur),
- ✓ la température influe significativement sur la cinétique (dans le cas du complexe **2-OTf**,  $\eta = 13\%$  à température ambiante contre  $100\%$  à  $50^\circ\text{C}$ ),
- ✓ la nature du contre anion joue un rôle essentiel (dans les mêmes conditions,  $\eta = 25\%$  avec le complexe **2-BF<sub>4</sub>** contre  $100\%$  avec le complexe **2-OTf**),
- ✓ le dimère hydrure d'or (I) **3-OTf** est au moins aussi actif que le complexe **2-OTf**.

Par ailleurs, les complexes **2-X** ne réagissent pas en présence de l'alcool seul. En présence du silane seul, ils conduisent tous à la formation du dimère hydrure d'or (I) **3-X** puis à sa dégradation en particules d'or (0). Pour cette raison, l'alcool a systématiquement été introduit juste après le catalyseur dans le milieu réactionnel. A noter que la seule espèce visible en RMN <sup>31</sup>P est le dimère **3-X**, quel que soit le catalyseur utilisé.

## IV- Etude Théorique par DFT

Partant des résultats catalytiques présentés ci-dessus, nous avons entrepris une étude DFT ayant les objectifs suivants :

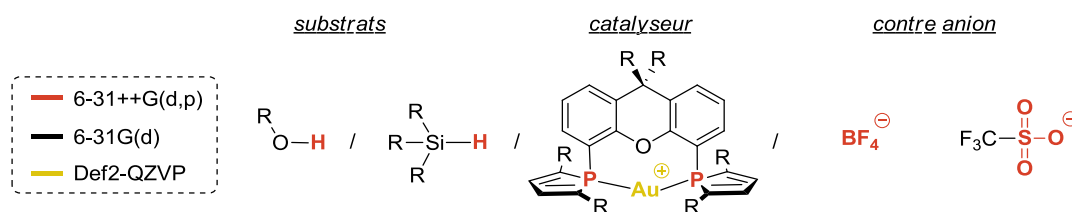
- la détermination d'un cycle catalytique compatible avec les données expérimentales,
- l'identification de l'étape cinétiquement déterminante,
- la rationalisation de l'effet de contre ion observé,
- l'explication de l'activité catalytique du dimère hydrure **3-OTf**.

Les résultats de cette étude font l'objet des prochains paragraphes.

### IV-1. Mise en place du Modèle Théorique

#### IV-1. a) Choix du Système Fonctionnelle / Bases

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la fonctionnelle B3PW91.<sup>92</sup> Le système de bases qui a été retenu est le suivant : le pseudopotentiel relativiste et la base quadruple zêta associée Def2-QZVP sur les atomes d'or,<sup>93</sup> la base 6-31++G(d,p) sur les atomes en interaction avec le centre métallique et la base 6-31G(d) sur les autres atomes (Schéma IV-1).<sup>94</sup>



**Schéma IV-1.** Système de bases utilisé au cours de l'étude théorique.

Le choix de cette combinaison fonctionnelle / bases est un compromis entre temps de calcul et précision de la méthode. Pour juger de ce second critère, la géométrie du complexe **2-BF<sub>4</sub>** (connue par diffraction des rayons X) a été comparée à la géométrie de ce même complexe (**II-BF<sub>4</sub>**) optimisée à l'aide de différentes fonctionnelles et pseudopotentiels.<sup>95</sup>

---

<sup>92</sup> cf. références au Chapitre 1. II-4.

<sup>93</sup> Def2-QZVP : 60 électrons de cœur + 19 électrons de valence (5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>).

<sup>94</sup> cf. références au Chapitre 1. III.

<sup>95</sup> Etude préliminaire réalisée par Pascal Le Floch et Aurélie Escalle-Lewis (fonctionnelles : B3PW91, OPBE, PBE0 ; pseudopotentiels : Def2-QZVP, LANL2DZ, LANL2TZ(f), LANL08(f)).

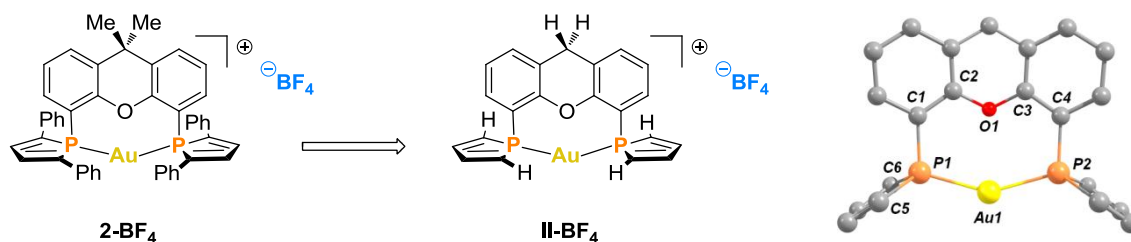
IV-1. b) Modélisation du Ligand et des Réactifs

Par la suite, nous nous sommes concentrés sur le choix des composés utilisés pour modéliser les espèces mises en jeu au cours de la catalyse. Dans notre cas, la question se pose essentiellement pour le ligand XDPP, qui compte à lui seul 76 atomes. L'approximation que nous avons faite consiste à remplacer les deux méthyles du squelette xanthène ainsi que les phényles par des atomes d'hydrogène. S'il est peu probable que les méthyles du squelette influencent les propriétés du ligand, la simplification des phényles par des hydrogènes est plus problématique car elle va modifier directement l'encombrement stérique autour des phosphores. Bien que cette simplification soit considérable, elle reste malgré tout nécessaire à cause de la taille très importante du système catalytique.

En ce qui concerne les réactifs, le triéthylsilane et le 2-phényléthanol ont été modélisés, respectivement, par le triméthylsilane et le méthanol. Ces dernières simplifications portent moins à controverse que celles effectuées sur le ligand et seront donc considérées comme négligeables par la suite.

IV-1. c) Validité du Modèle Théorique

Afin de vérifier la validité du modèle théorique décrit ci-dessus, nous avons comparé la géométrie du complexe **2-BF<sub>4</sub>** obtenue par diffraction des rayons X et la géométrie optimisée avec notre méthodologie pour le complexe **II-BF<sub>4</sub>** (Tableau IV-1).



Distances (Å)	2-BF <sub>4</sub>	II-BF <sub>4</sub>	Angles (°)	2-BF <sub>4</sub>	II-BF <sub>4</sub>
Au-P1	2,299(1)	2,322	P2-Au-P1	147,45(4)	147,7
Au-P2	2,298(1)	2,322	Au-P1-C1	109,62(1)	108,2
P1-C1	1,816(4)	1,834	Au-P2-C4	107,0(1)	108,3
P2-C4	1,832(4)	1,834	P1-C1-C2	123,9(3)	123,2
P1-C5	1,814(4)	1,803	C1-C2-O	117,7(3)	118,9
P1-C6	1,814(4)	1,805			

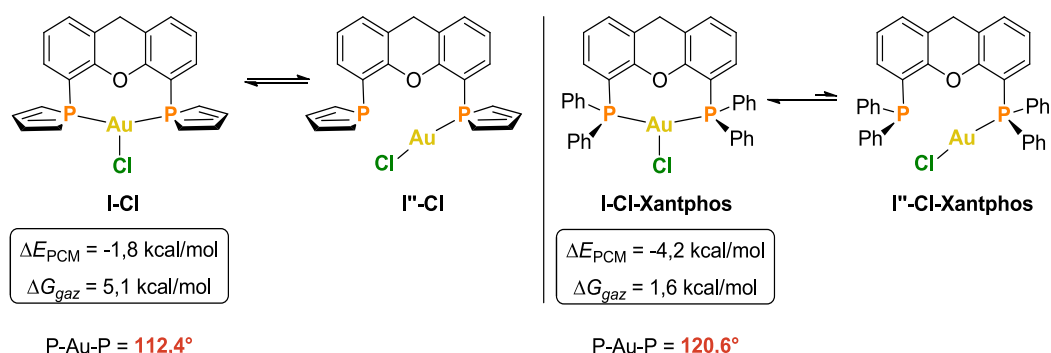
Tableau IV-1. Paramètres géométriques de **2-BF<sub>4</sub>** et **II-BF<sub>4</sub>**.

Cette approche n'est pas parfaite puisqu'il s'agit de comparer des données expérimentales obtenues à l'état solide avec des valeurs théoriques calculées en phase gazeuse. C'est néanmoins la meilleure dont nous disposons en chimie organométallique et de loin la plus utilisée dans la littérature pour justifier un modèle théorique. Comme le montre le Tableau IV-1, l'accord entre les données théoriques et expérimentales pour les longueurs de liaison et les angles est bon et valide nos choix précédents. L'angle de morsure est particulièrement bien reproduit, puisque sa valeur calculée n'est surestimée que de 0,2° et se situe à la limite supérieure de l'écart type de la mesure expérimentale.

#### IV-1. d) Ligand XDPP : Chélation ou Simple Coordination ?

Nous avons vu au paragraphe III-2.a) que la coordination du ligand XDPP sur le précurseur AuCl(THT) conduit à la formation de deux complexes, un monocoordiné par la phosphine bidente et l'autre dicoordiné. Ces deux complexes sont en équilibre en solution dans des proportions équivalentes. En revanche, aucun équilibre n'est observé lors de la coordination du Xantphos sur ce même précurseur AuCl(THT). Dans ce cas, seul le produit dicoordiné est caractérisé par RMN.

Nous nous sommes intéressés à cette différence d'un point de vue théorique. Pour cela, nous avons comparé les énergies relatives des formes linéaire et trigonale associées à ces deux ligands. Les résultats sont résumés sur le Schéma IV-2.



**Schéma IV-2.** Modes de coordination du XDPP et du Xantphos.

Dans le cas du Xantphos (à droite), la situation est assez simple : la forme trigonale est plus basse en énergie que la forme linéaire ( $\Delta E_{PCM} = -4,2 \text{ kcal/mol}$ ). En incluant l'entropie, la forme linéaire se trouve très légèrement favorisée ( $\Delta G_{gaz} = 1,6 \text{ kcal/mol}$ ). Cette tendance

reflète la perte d'entropie liée à la chélation. Cependant, il est connu que cette entropie, calculée en phase gazeuse, est surestimée et que le  $\Delta G$  en solution se situe entre le  $\Delta E_{PCM}$  et le  $\Delta G_{gaz}$ . Au final, l'équilibre semble bien déplacé vers la forme chélatée, conformément aux observations expérimentales.

Dans le cas du XDPP (à gauche), la situation est moins claire : la forme trigonale est toujours plus basse en énergie que la forme linéaire ( $\Delta E_{PCM} = -1,8$  kcal/mol) mais de très peu. En considérant l'entropie, l'écart se creuse en faveur de la forme linéaire ( $\Delta G_{gaz} = 5,1$  kcal/mol). Ces résultats prédisent, *a priori*, que la forme linéaire sera privilégiée. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que le ligand XDPP n'a pas été modélisé en entier et que, par conséquent, nous ne pouvons conclure que sur la tendance qui se dessine. En effet, l'ajout des phényles sur les cycles phospholes va renforcer le caractère accepteur  $\pi$  du ligand et favoriser la forme trigonale. Au final, ces résultats indiquent un équilibre entre les deux formes quand les résultats avec le Xantphos indiquent une préférence claire pour la forme trigonale. Ces tendances sont en accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, il est intéressant de noter ici que le complexe trigonal **I-Cl** n'a pu être modélisé qu'en imposant une symétrie  $C_s$  (contrairement au Xantphos pour lequel les deux formes ont été optimisées sans contrainte). Le complexe obtenu par cette optimisation est un maximum local dont la fréquence négative ( $-31\text{ cm}^{-1}$ ) relie les deux formes linéaires (l'or sur le phosphore de gauche puis sur le phosphore de droite). De plus, l'angle de morsure trouvé dans le complexe **I-Cl** est plus petit que l'angle théorique ( $112,4^\circ$ ). Le complexe **I-Cl-Xantphos**, quant à lui, montre un angle de morsure quasi-idéal pour la géométrie trigonale ( $120,6^\circ$ ).

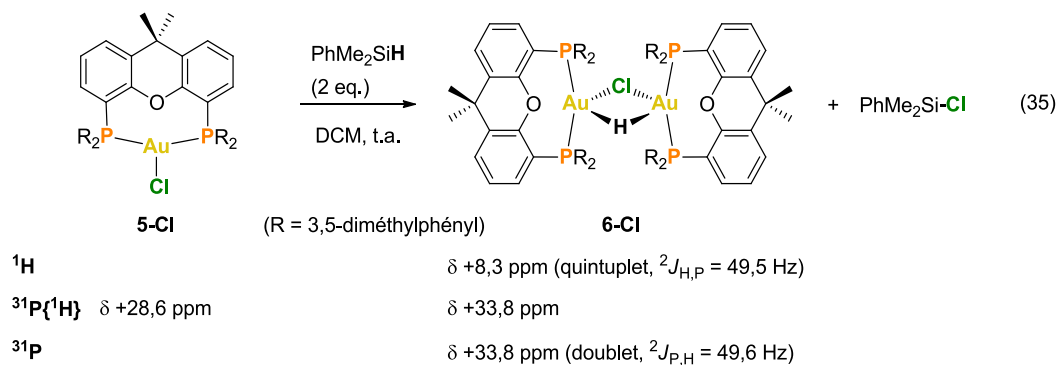
La conclusion de ce travail est donc identique au constat fait à partir des structures cristallographiques des complexes **1-Cl** et **1-Cl-Xantphos** : le Xantphos s'accommode mieux d'une géométrie plan trigonal que le XDPP (*cf.* III-2.a)).

## IV-2. Mécanisme Postulé

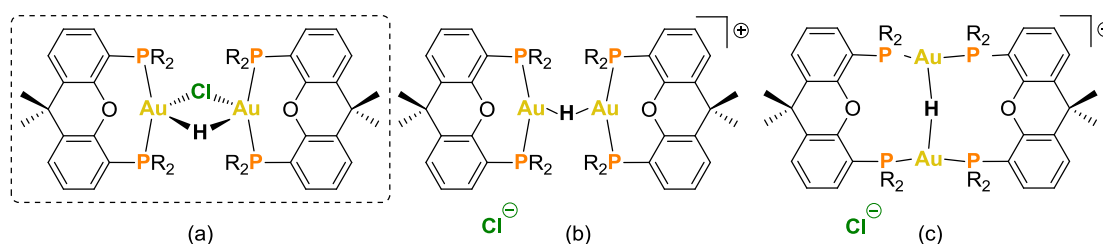
### IV-2. a) Etude Mécanistique d'Ito *et al.*

Ito a publié en 2009 une étude mécanistique approfondie de la réaction de silylation déshydrogénante d'alcools catalysée par un complexe d'or (I) très encombré, le (xy-Xantphos)AuCl (**5-Cl**).<sup>81</sup> Il décrit dans ce papier la formation d'un complexe dinucléaire hydrure (**6-Cl**) à partir de **5-Cl** et du diméthylphényl-silane (Eq. (35)). Ce complexe a été

caractérisé par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et spectrométrie de masse mais n'a malheureusement pas pu être cristallisé. L'intégration des signaux RMN indique un motif Au-H-Au dans lequel les quatre phosphores coordonnés sont équivalents par symétrie.



Les auteurs proposent la structure (a) pour leur complexe hydrure **6-Cl** mais précisent que leurs données expérimentales, en l'absence d'informations cristallographiques, ne leur permettent pas d'exclure les structures (b) et (c).



**Schéma IV-3.** Structures proposées par Ito pour le complexe **6-Cl**.

La réaction de silylation catalysée par le complexe dinucléaire **6-Cl** a été suivie par RMN et par GC. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- l'ajout d'alcool dans le mélange réactionnel contenant **6-Cl**/silane/chlorosilane conduit à la formation de l'alcool silylé et régénère le complexe **5-Cl**,
- aucun intermédiaire de type  $[\text{Au-OR}]$  n'est observé au cours de la catalyse,
- le complexe **6-Cl** ne réagit pas en présence d'alcool seul (le chlorosilane est nécessaire),
- l'ajout de chlorosilane dans le milieu accélère la réaction,
- la présence d'une base ralentit la catalyse en piégeant l'acide chlorhydrique formé.

Partant de ces différentes observations, les auteurs proposent un mécanisme faisant intervenir le complexe dinucléaire hydrure **6-Cl** (Schéma IV-4). La première étape de ce cycle est une étape de métathèse  $\sigma$  mettant en jeu le complexe **5-Cl** et le silane. Cette étape génère



le complexe **6-Cl** ainsi que le chlorosilane capable de réagir directement avec l'alcool. Enfin, l'acide chlorhydrique formé lors de la silylation permet de compléter le cycle catalytique en régénérant le complexe **5-Cl**. De plus, les auteurs postulent que, puisque le complexe **5-Cl** est le seul visible en RMN au cours de la catalyse, alors l'étape cinétiquement déterminante doit être l'étape de métathèse  $\sigma$ .

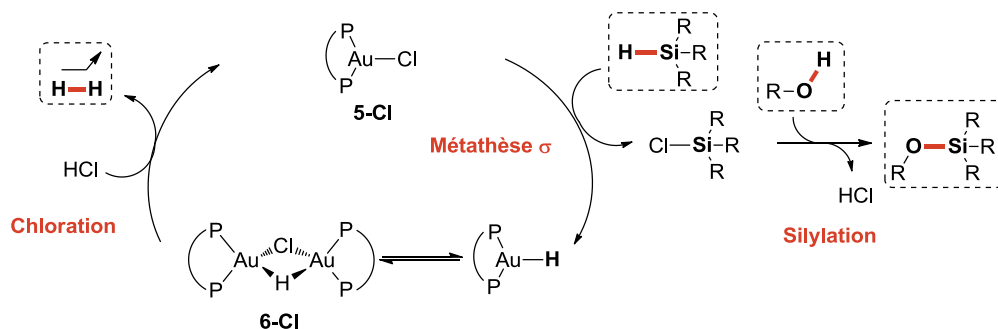


Schéma IV-4. Mécanisme proposé par Ito *et al.*

#### IV-2. b) Proposition de Mécanisme

A partir de nos résultats expérimentaux et des travaux d'Ito, nous avons postulé un mécanisme passant par un intermédiaire hydrure d'or (I) monomère (Schéma IV-5). A la différence de la proposition d'Ito, notre mécanisme initial ne fait pas intervenir explicitement le complexe dinucléaire hydrure. Ce choix s'appuie sur le fait que, dans notre cas, ce complexe est le seul visible en RMN tout au long de la catalyse et que cette observation en fait un « réservoir » potentiel pour l'espèce active en catalyse.

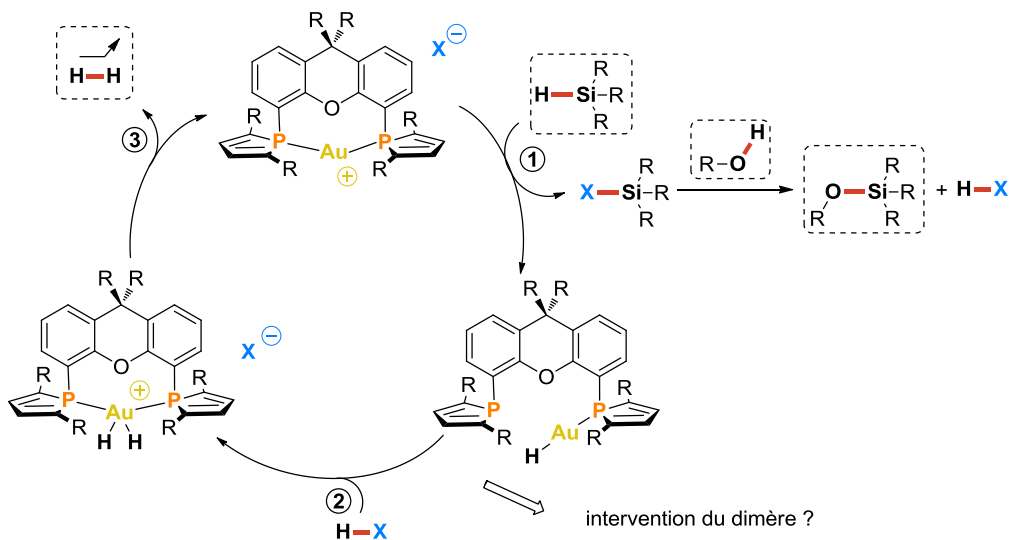


Schéma IV-5. Mécanisme postulé.

Les étapes élémentaires de ce mécanisme sont les suivantes :

- ✓ la première étape est un transfert d'hydrure du silane vers le métal, assisté par le contre ion. Cette étape ne fait pas intervenir de changement de degré d'oxydation de l'or. Le produit de cette réaction est un intermédiaire de type  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  (où X est le contre ion initial du catalyseur) dans lequel une des liaisons du silicium est activée et peut réagir avec l'alcool pour former le silyléther correspondant ;
- ✓ la deuxième étape est une addition oxydante de l'acide généré lors de la formation du silyléther sur le complexe d'or (I) ;
- ✓ la troisième étape est une élimination réductrice de  $\text{H}_2$  et permet de redonner le complexe d'or (I) cationique initial.

Ce mécanisme est un point de départ intéressant car il fait intervenir explicitement le contre ion dans la première étape, ce qui permettrait de rationaliser son influence sur la cinétique. En revanche, il ne fait pas apparaître le dimère hydrure, dont le rôle reste donc à déterminer, et introduit un changement de degré d'oxydation pour l'or (de I à III), ce qui, comme nous l'avons vu plus haut, a rarement lieu.

### IV-3. Profil Energétique

Afin de réduire au maximum les temps de calculs, nous avons choisi de commencer notre étude par le cas du complexe cationique **II-BF<sub>4</sub>** (BF<sub>4</sub> contient seulement 5 atomes contre 7 pour PF<sub>6</sub>, 8 pour OTf et 15 pour NTf<sub>2</sub>). Tous les profils énergétiques présentés par la suite sont tracés à partir des valeurs de  $E_{PCM}$  (solvant : dichloroéthane). Les variations d'enthalpie libre et les variations d'enthalpie en phase gazeuse (respectivement  $G_{gaz}$  et  $H_{gaz}$ ) sont données entre parenthèses et entre crochets.

#### IV-3. a) Première Etape : Transfert d'Hydrure assisté par le Contre Ion

Le profil réactionnel calculé pour la première étape est présenté sur le Schéma IV-6. La barrière d'activation associée à ce transfert d'hydrure est compatible avec une réaction se faisant lentement à 50°C ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 33,0$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 32,0$  kcal/mol). L'état de transition fait intervenir explicitement le contre ion  $\text{BF}_4^-$  : un des fluors joue le rôle de nucléophile vis-à-vis du silicium et favorise ainsi la rupture de la liaison Si-H (Figure IV-1).

D'un point de vue thermodynamique, les calculs prédisent une étape endoénergétique en solution ( $\Delta E_{PCM} = 12,8$  kcal/mol) mais légèrement exergonique en phase gazeuse ( $\Delta G_{gaz} = -3,4$  kcal/mol). Il paraît donc raisonnable de considérer ce processus comme étant globalement équilibré. Il est intéressant de noter que le complexe hydruure d'or **IV** adopte une géométrie linéaire autour du centre métallique.

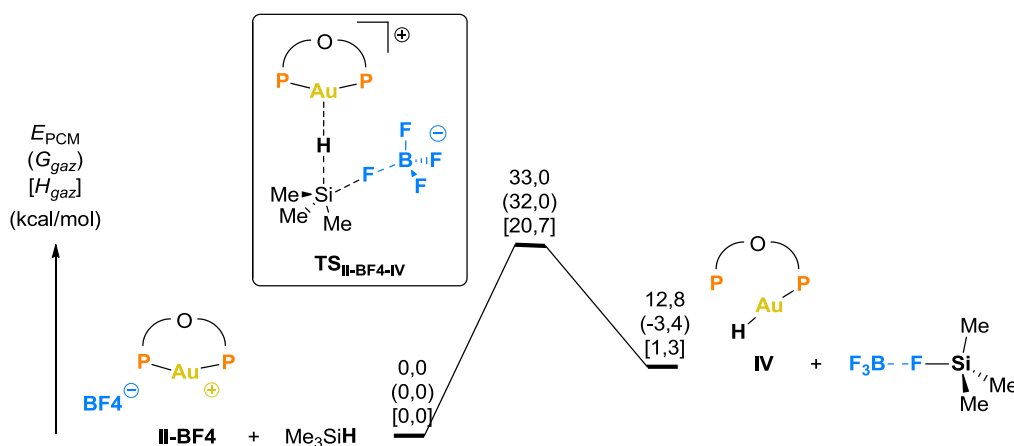
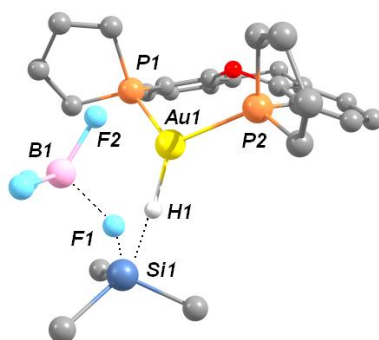


Schéma IV-6. Profil énergétique calculé pour le transfert d'hydruure.



**Figure IV-1.** Vue de l'état de transition **TS<sub>II-BF<sub>4</sub>-IV</sub>**. Les atomes d'hydrogènes (excepté l'hydruure) ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Au1-P1, 2,381 Å ; Au1-P2, 2,440 Å ; Au1-H1, 1,732 Å ; Si1-H1, 1,774 Å ; Si1-F1, 1,947 Å ; Au1-F2, 3,089 Å ; B1-F1, 1,562 Å ; B1-F2, 1,378 Å ; P1-Au1-P2, 113,2° ; Au1-H1-Si, 166,7°.

L'analyse des liaisons dans l'état de transition met en évidence un mécanisme concerté :

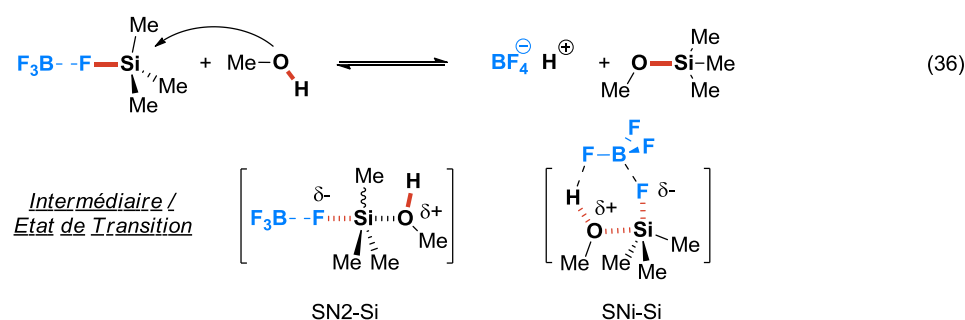
- ✓ une des liaisons B-F s'allonge (B-F1 calculée à 1,562 Å dans **TS<sub>II-BF<sub>4</sub>-IV</sub>** vs 1,398-1,430 Å dans le complexe initial **II-BF<sub>4</sub>**) ;
- ✓ le silicium est hypervalent : sa liaison avec l'hydrogène se rompt (Si-H1 calculée à 1,774 Å dans **TS<sub>II-BF<sub>4</sub>-IV</sub>** vs 1,497 Å dans le silane non activé) tandis qu'une nouvelle liaison se forme avec un fluor du BF<sub>4</sub> (Si-F1 calculée à 1,947 Å dans **TS<sub>II-BF<sub>4</sub>-IV</sub>**) ;

- ✓ la sphère de coordination autour de l'or évolue avec un bras du ligand se décoordine (Au-P1 calculée à 2,440 Å dans **TS<sub>II-BF4-IV</sub>** vs 2,322 Å dans le complexe initial **II-BF<sub>4</sub>**) à mesure que la liaison Au-H1 se forme (Au-H1 calculée à 1,732 Å dans **TS<sub>II-BF4-IV</sub>**).

Le transfert d'hydruire et la formation de l'intermédiaire  $\text{Me}_3\text{Si-F}\cdots\text{BF}_3$  se font donc simultanément. Par ailleurs, l'énergie d'activation relativement élevée de cette étape est cohérente avec l'effet de contre ion observé au cours des tests catalytiques.

#### IV-3. b) Réaction de l'Alcool avec l'Intermédiaire Silylé

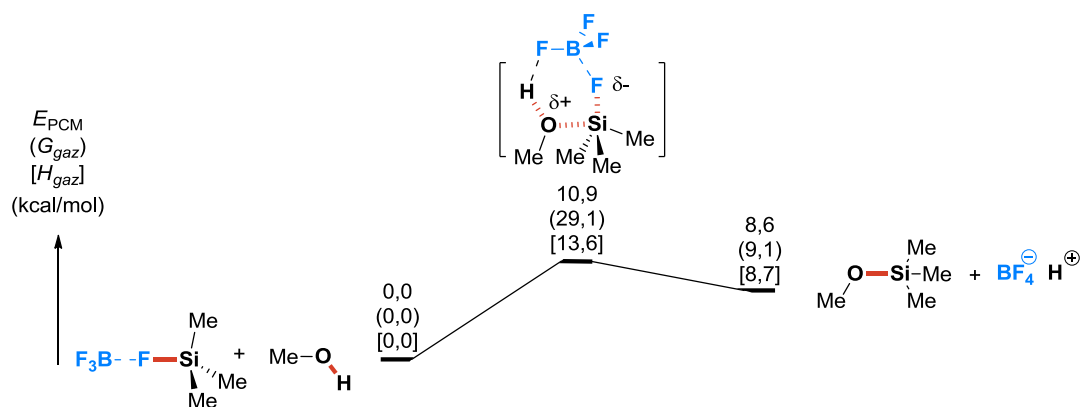
La première étape génère une quantité stœchiométrique de  $\text{Me}_3\text{Si-F}\cdots\text{BF}_3$  capable de réagir avec l'alcool sans catalyseur (Eq. (36)). Cette réactivité des dérivés silylés portant un bon groupe partant (ici  $\text{BF}_4^-$ ) est connue depuis les années 70 et a été très largement utilisée depuis comme stratégie de protection des alcools.<sup>41</sup>



Comme nous l'avons rappelé au paragraphe II-2.a), il existe deux mécanismes de substitution nucléophile envisageables pour un dérivé silylé : un mécanisme  $\text{SN}2\text{-Si}$ , dans lequel le nucléophile approche en *anti* du groupe partant et un mécanisme  $\text{SNi-Si}$ , dans lequel le nucléophile approche en *syn* du groupe partant.

La modélisation du premier mécanisme, pourtant élémentaire à l'écrit, s'avère particulièrement difficile en pratique car les produits issus de l'état de transition sont ioniques ( $\text{BF}_4^-$  d'un côté et  $\text{Me}_3\text{SiOMeH}^+$  de l'autre) tandis que les réactifs ne le sont pas. En solution, la présence de molécules de solvant permet de stabiliser ces ions et la réaction peut se faire. En phase gazeuse, en revanche, la formation de ces ions est très défavorisée si bien que la seule option qui permettrait de modéliser un tel chemin réactionnel serait d'optimiser les structures en prenant en compte l'influence du solvant. Cette approche est très coûteuse en

temps de calcul et ne donne pas toujours des résultats satisfaisants. Nous avons donc décidé de laisser ce mécanisme de côté et de nous concentrer sur le second, plus simple à modéliser. Le profil énergétique associé à la substitution nucléophile en *syn* de l'alcool sur le dérivé silylé est présenté sur le Schéma IV-7.



**Schéma IV-7.** Profil énergétique calculé pour la substitution nucléophile *syn*.

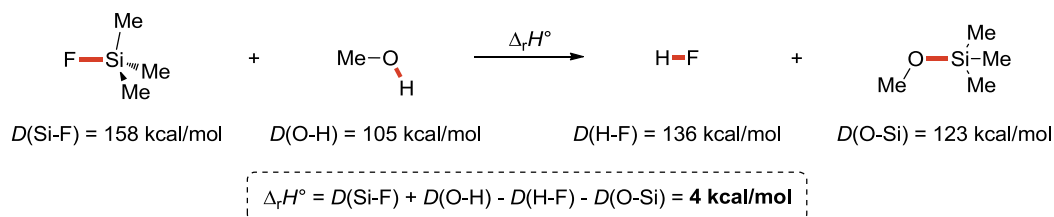
L'énergie d'activation est raisonnable ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 10,9$  kcal/mol), en accord avec une réaction rapide à température ambiante. La valeur plus élevée du  $\Delta G_{gaz}^\ddagger$  (29,1 kcal/mol) indique que les contraintes stériques sont importantes dans l'état de transition : en effet, ce mécanisme est concerté et nécessite un arrangement cyclique entropiquement défavorable. Le bilan thermodynamique de la réaction est défavorable : la réaction est à la fois endoénergétique ( $\Delta E_{PCM} = 8,6$  kcal/mol) et endergonique ( $\Delta G_{gaz} = 9,1$  kcal/mol). Ce résultat témoigne de l'affinité particulière du silicium pour le fluor, bien connue au sein de la communauté des chimistes organiciens.<sup>96</sup> Précisons ici que ces résultats vont dans le sens d'un processus limité par la thermodynamique et non par la cinétique et confirment que la modélisation du second mécanisme (SN2-Si) n'est pas indispensable à notre étude.

Une estimation de la thermodynamique de la réaction obtenue à partir des énergies de dissociation de liaison trouvées dans la littérature<sup>97,98</sup> conduit par ailleurs à une valeur relativement proche (Schéma IV-8).

<sup>96</sup> Une méthode classique de déprotection d'un alcool silylé consiste à le mettre en présence d'ions fluorures. Références générales sur le sujet : (a) Kocienski, P. J. *Protective Groups*, Georg Thieme Verlag, New York, **2005**. (b) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.

<sup>97</sup> H-F et MeO-H : Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255-263.

<sup>98</sup>  $Me_3Si-OMe$  et  $Me_3Si-F$  : Walsh, R. *Organic Silicon Compounds*, eds Pataiessor, S. and Rappoport, Z., John Wiley & Sons Ltd, **1989**, p. 371-391.



**Schéma IV-8.** Calcul de l'enthalpie de réaction.

En conclusion, l'équilibre de substitution nucléophile du méthanol sur le composé silylé  $\text{Me}_3\text{Si-F}\cdots\text{BF}_3$  est rapide mais très faiblement déplacé en faveur de la formation des produits.

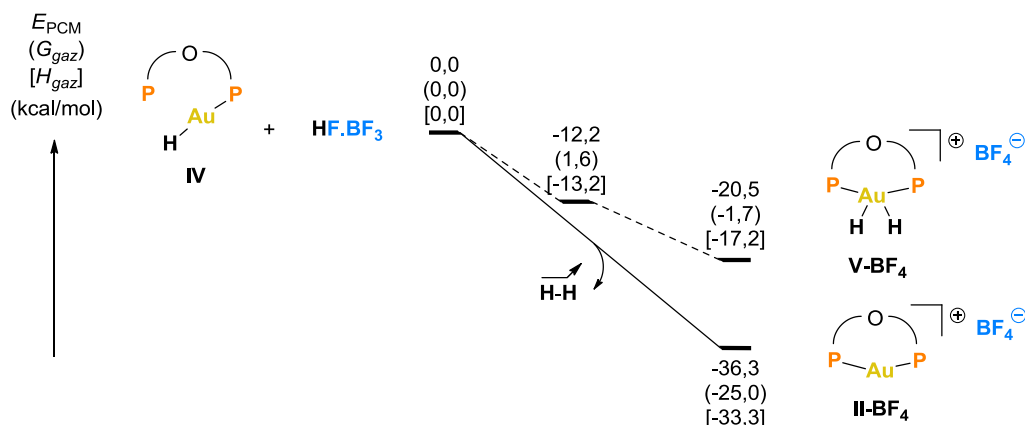
#### IV-3. c) Deuxième Etape : Evolution du Complexe Hydrure d'Or (I)

La première étape du cycle catalytique conduit à la formation d'un complexe hydrure d'or (I) dans lequel le métal est lié à un hydrogène. Cette liaison est courte (1,612 Å) et fortement polarisée (charge NPA sur l'hydrogène pontant : -0,274). Le caractère basique de l'hydrure le rend potentiellement réactif vis-à-vis des espèces acides présentes dans le milieu, à savoir, dans notre cas, l'acide fluorhydrique généré lors de la silylation de l'alcool et le complexe cationique **II-BF<sub>4</sub>**.

##### - Réactivité du complexe hydrure **IV** vis-à-vis de l'acide fluorhydrique

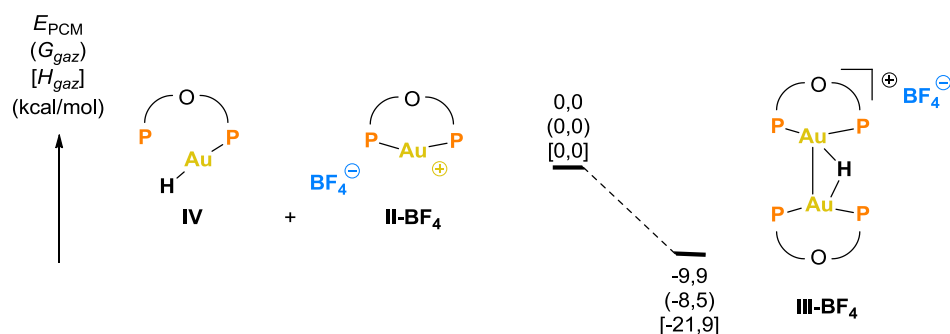
Nous avons, dans un premier temps, considéré l'approche de l'acide fluorhydrique sur le complexe **IV**. Le simple positionnement du fragment  $\text{HF}\cdots\text{BF}_3$  à 2 Å de l'hydrogène conduit spontanément à l'élimination du dihydrogène et à la régénération du complexe cationique **II-BF<sub>4</sub>** (Schéma IV-9, traits pleins). Aucun intermédiaire ou état de transition n'a pu être localisé sur cette surface de potentiel. La thermodynamique est extrêmement favorable ( $\Delta E_{\text{PCM}} = -36,3$  kcal/mol et  $\Delta G = -25,0$  kcal/mol) et suggère une réaction irréversible.

Le complexe d'or (III) dihydrure postulé initialement (*cf.* IV-2.b)) ne semble donc pas être un intermédiaire du cycle catalytique. L'optimisation de sa géométrie nous indique tout de même que cette espèce est plus basse en énergie que le complexe hydrure de départ (traits pointillés) et que sa formation serait rapide ( $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = -12,2$  kcal/mol et  $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 1,6$  kcal/mol).

Schéma IV-9. Profil énergétique calculé pour l'approche de HF...BF<sub>3</sub> sur IV.

- Réactivité du complexe hydruire IV vis-à-vis du complexe cationique II-BF<sub>4</sub>

Dans un deuxième temps, nous avons considéré la réactivité de IV vis-à-vis du complexe cationique II-BF<sub>4</sub> dont la concentration initiale, de l'ordre de 1 mol% (quantité catalytique), est bien supérieure à celle de l'acide fluorhydrique. L'approche de II-BF<sub>4</sub> conduit spontanément à la formation d'un complexe dinucléaire d'or (I), le complexe III-BF<sub>4</sub>, semblable au complexe 3-OTf décrit dans la partie expérimentale (cf. III-3) (Schéma IV-10). A nouveau, aucun état de transition n'a pu être localisé sur la surface de potentiel, suggérant que l'association de ces deux complexes se fait sans barrière d'activation.

Schéma IV-10. Profil énergétique calculé pour la formation du dimère III-BF<sub>4</sub>.

La formation du dimère hydruire est favorable thermodynamiquement ( $\Delta E_{PCM} = -9,9$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = -8,5$  kcal/mol). Ces valeurs sont en faveur d'un équilibre très largement déplacé vers la formation du dimère. Ces conclusions sont cohérentes avec les observations expérimentales puisque le seul complexe visible en RMN <sup>31</sup>P au cours de la catalyse est le complexe hydruire dinucléaire 3-X.

IV-3. d) Troisième Etape : Elimination du Dihydrogène

La dernière étape du cycle catalytique correspond à l'élimination du dihydrogène. Ce processus met en jeu l'acide fluorhydrique généré lors de la silylation ainsi que l'un des complexes hydrures présents en solution, c'est-à-dire soit **IV** soit **III-BF<sub>4</sub>**. Les résultats sont résumés sur le Schéma IV-11. Dans les deux cas, la réaction est fortement exothermique et exergonique ( $\Delta E_{PCM} = -36,3$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = -25,0$  kcal/mol), en accord avec la formation d'une liaison très forte : la liaison H-H.

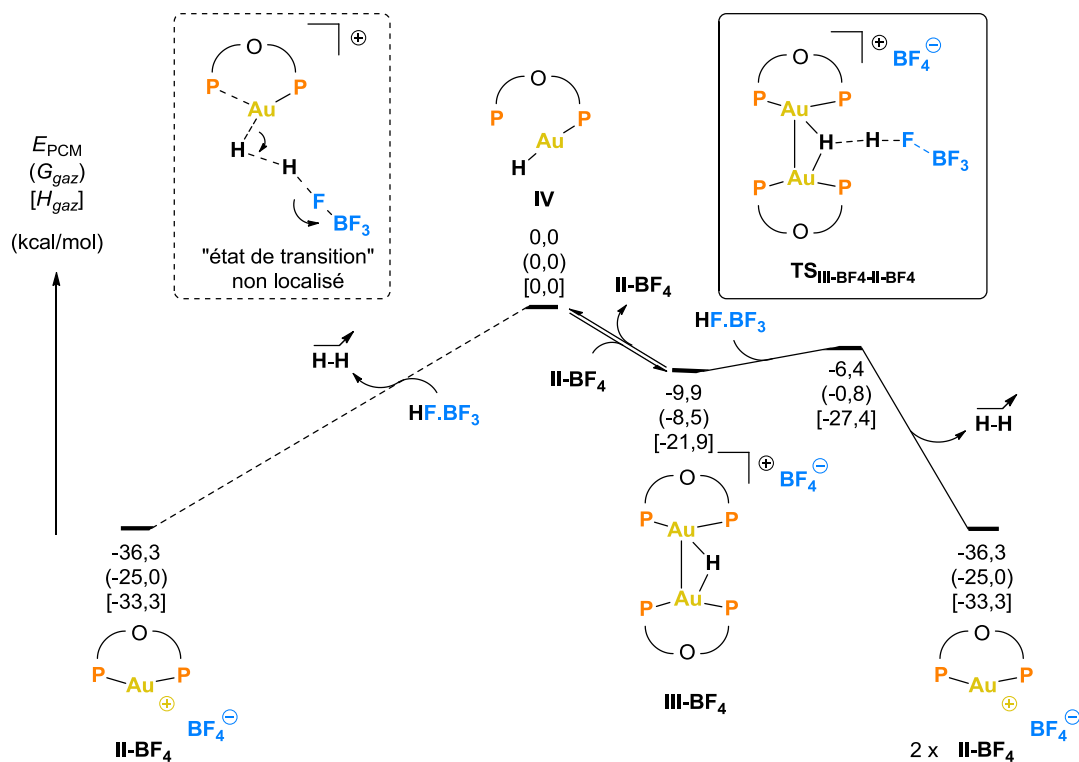
L'approche de l'acide sur le complexe **IV** est décrite au paragraphe précédent. Elle ne requiert pas d'énergie d'activation. Cependant, au vu de la thermodynamique associée à l'équilibre entre le complexe **IV** et le complexe dinucléaire **III-BF<sub>4</sub>**, cette réaction est peu probable.

L'approche de l'acide sur le complexe **III-BF<sub>4</sub>** requiert une énergie d'activation très faible ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 3,5$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 7,7$  kcal/mol), facilement accessible dans les conditions de température de la catalyse. Il faut préciser ici que cette approche met en jeu une liaison de type « dihydrogène » (Au-H...H-BF<sub>4</sub>), dont des analogues ont été caractérisés pour des métaux autres que l'or.<sup>99</sup> Ces derniers résultats sont surprenants au vu des observations expérimentales et méritent donc quelques commentaires. En effet, puisque le complexe hydruire dinucléaire **3-X** est majoritaire en solution, il devrait en théorie précéder l'étape cinétiquement déterminante dans le cycle catalytique. Or, l'énergie d'activation associée à l'élimination de dihydrogène à partir de **III-BF<sub>4</sub>** est bien inférieure à l'énergie d'activation associée au transfert d'hydruire, ce qui serait compatible avec une accumulation du complexe cationique **I-BF<sub>4</sub>** et non de l'hydruire dinucléaire **III-BF<sub>4</sub>**. Notre interprétation est que l'étape limitant la cinétique est bien l'étape d'élimination de dihydrogène à partir de **III-BF<sub>4</sub>** mais que celle-ci est limitée par la faible concentration en acide fluorhydrique plutôt que par sa barrière d'activation. La concentration en acide dépend directement de l'équilibre de silylation de l'alcool, lequel est limité, d'une part, par son bilan thermodynamique défavorable et, d'autre part, par la faible concentration en Me<sub>3</sub>Si-F...BF<sub>3</sub> disponible dans le milieu réactionnel.

---

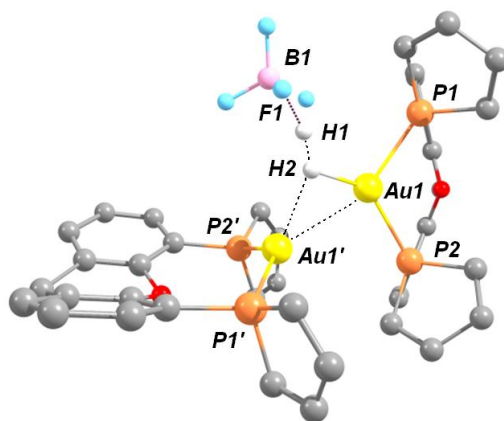
<sup>99</sup> Voir, entre autres : (a) Siegbahn, P. E. M.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Koetzle, T. F. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 348-354. (b) Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 111-115.





**Schéma IV-11.** Profils énergétiques associés à l'élimination du dihydrogène.

La géométrie de l'état de transition **TS<sub>III-BF<sub>4</sub>-II-BF<sub>4</sub></sub>** (Figure IV-2) met en évidence un mécanisme concerté entre la formation de la liaison H-H, l'élimination du contre ion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et la rupture d'une liaison Au-H.

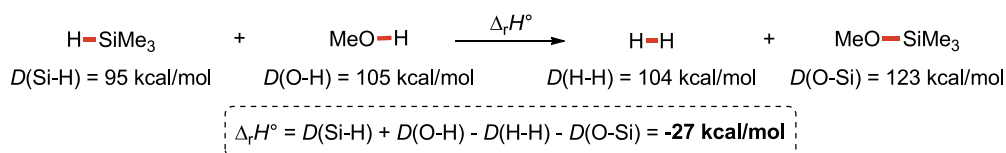


**Figure IV-2.** Vue de l'état de transition **TS<sub>III-BF<sub>4</sub>-II-BF<sub>4</sub></sub>**. Les atomes d'hydrogènes (exceptés l'hydruire et le proton) ainsi que le contre anion ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Au1-P1, 2,512 Å ; Au1-P2, 2,376 Å ; Au1'-P1', 2,366 Å ; Au1'-P2', 2,392 Å ; Au1-H2, 1,748 Å ; Au1'-H2, 2,172 Å ; Au1-Au1', 2,864 Å ; H2-H1, 1,033 Å ; H1-F1, 1,185 Å ; B1-F1, 1,580 Å ; P1-Au1-P2, 109,5° ; P1'-Au1'-P2', 126,8°.

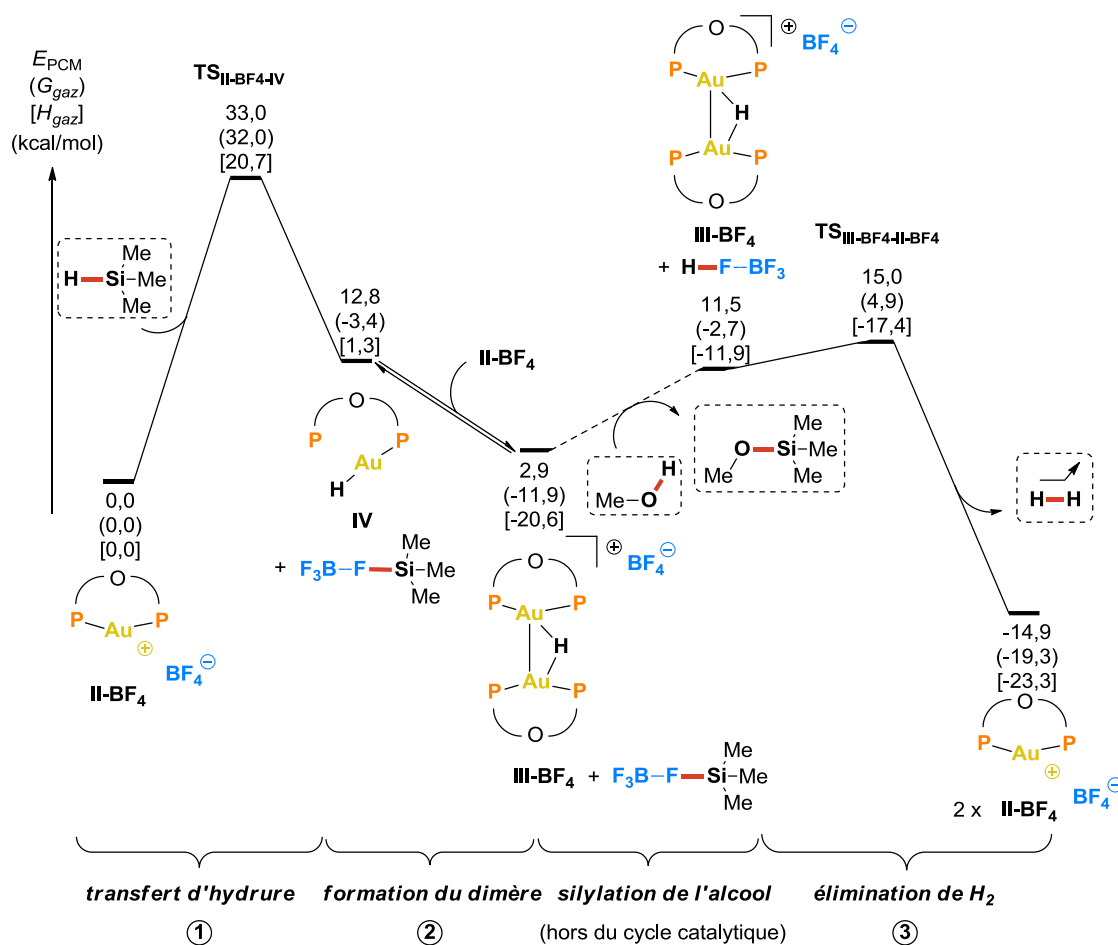
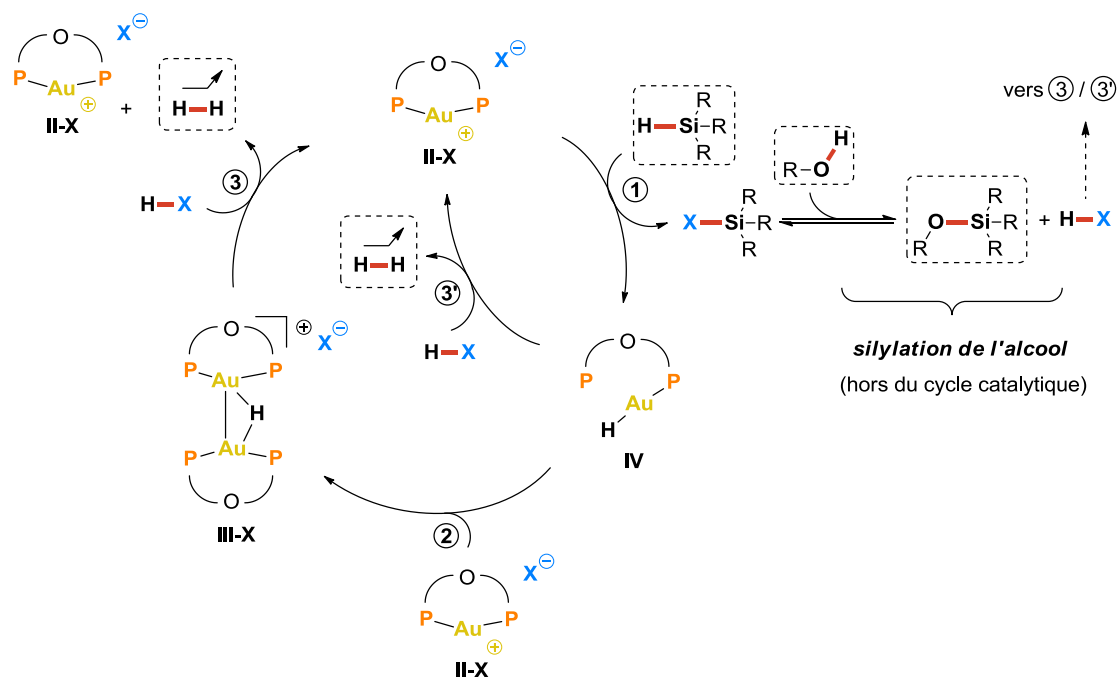
Par ailleurs, l'état de transition présente une forte dissymétrie au niveau du motif Au-H-Au. Cette dissymétrie est déjà présente, bien que dans une moindre mesure, dans le complexe **III-BF<sub>4</sub>** (Au1-H2, 1,718 Å contre Au1'-H2, 1,846 Å) alors que la structure cristallographique du complexe **3-OTf** est parfaitement symétrique (Au-H2, 1,70 Å). Les simplifications effectuées pour nos calculs (suppressions des phényles sur les cycles phospholes du XDPP) sont certainement à l'origine de cette différence. Cela mis à part, la géométrie de l'état de transition met en évidence un autre phénomène. Les deux fragments [Au(XDPP)] sont très différents l'un de l'autre : celui de gauche est dans une conformation proche de celle que l'on trouve dans le complexe cationique **II-BF<sub>4</sub>** (l'angle de morsure est supérieur à 120°, les deux liaisons Au-P ont des distances similaires) tandis que celui de droite est dans une conformation proche de celle que l'on trouve dans le complexe hydrure **IV** (l'angle de morsure est fermé, les deux distances Au-P sont très différentes, l'angle P2-Au1-H2 vaut 137,2° quand les trois autres angles P-Au-H sont entre 111 et 115°). Ainsi, tout semble se passer comme si l'acide fluorhydrique était en interaction avec le complexe hydrure **IV** stabilisé par un complexe **II-BF<sub>4</sub>**. Malheureusement, il n'est pas possible de savoir si ce phénomène décrit une réalité ou est aussi une conséquence de notre modèle simplifié.

#### IV-3. e) Profil Energétique Complet

Les résultats précédents nous ont conduits à proposer un nouveau cycle catalytique faisant intervenir explicitement le complexe hydrure dinucléaire **III-BF<sub>4</sub>** (Schéma IV-13). Le profil énergétique associé dans le cas du complexe **II-BF<sub>4</sub>** est donné sur le Schéma IV-14. L'étape possédant la barrière d'activation la plus haute est le transfert d'hydrure du silicium à l'or. Cette étape est assistée par le contre anion. Le « moteur » de la réaction est la formation de dihydrogène à la dernière étape du cycle tandis que l'étape qui en limite la cinétique est l'équilibre de silylation. Le bilan thermodynamique de la réaction est favorable ( $\Delta E_{PCM} = -14,9$  kcal/mol). La variation d'énergie corrigée au point zéro est proche du  $\Delta_r H^0$  estimé à partir des données de la littérature ( $\Delta E_{ZPE,gaz} = -23,3$  kcal/mol *vs*  $\Delta_r H^0 = -27$  kcal/mol).<sup>97,98</sup>



**Schéma IV-12.** Calcul de l'enthalpie de réaction.



#### **IV-4. Influence du Contre Anion sur la Cinétique de la Réaction**

Suite aux résultats précédents, nous nous sommes posé la question de l'influence du contre anion sur la cinétique de la catalyse décrite au paragraphe III-4. Le mécanisme que nous proposons fait intervenir le contre anion explicitement à différentes étapes : il joue le rôle de nucléophile lors du transfert d'hydruure (étape 1), puis de groupe partant lors de sa substitution nucléophile par l'alcool et enfin de base conjuguée lors de l'élimination du dihydrogène (étape 3). L'énergie d'activation de la dernière étape étant très faible, il est peu probable que l'effet du contre anion trouve son origine à cet endroit. Il reste donc deux étapes élémentaires à considérer. Pour ce faire, nous avons recalculé les barrières d'activation associées à ces étapes en remplaçant le  $\text{BF}_4^-$  par le contre anion donnant la meilleure activité catalytique, à savoir l'ion triflate  $\text{OTf}^-$ .

##### **IV-4. a) Effets Observés dans la Littérature**

Pour un système catalytique quelconque, le choix du contre anion peut s'avérer crucial au même titre que celui des ligands. Cette influence a été observée à plusieurs reprises et pour des systèmes variés.<sup>100,101</sup> Qu'il s'agisse d'un effet sur l'activité du catalyseur ou sur la sélectivité de la réaction, cette influence semble dépendre des propriétés stériques et électroniques du contre anion ainsi que du mécanisme mis en jeu au cours de la catalyse. Au vu de la littérature, les tendances suivantes peuvent être dégagées :

- dans la majorité des cas, l'influence du contre ion est simplement liée à ses propriétés de coordination.<sup>102</sup> Par exemple, un anion très encombré ou stabilisé par des groupements accepteurs sera peu coordinant et sera donc moins associé au cation métallique, le

---

<sup>100</sup> Voir, par exemple : (a) Picquet, M.; Touchard, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *New J. Chem.* **1999**, 23, 141-143. (b) del Río, I.; Ruiz, N.; Claver, C. *Inorganic Chem. Commun.* **2000**, 3, 166-168. (c) Smidt, S. P.; Zimmermann, N.; Studer, M.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4685-4693. (d) Basallote, M. G.; Besora, M.; Duran, J.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Lledos, A.; Manez, M. A.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2320-2321. (e) Basallote, M. G.; Besora, M.; Castillo, C. E.; Fernández-Trujillo, M. J.; Lledós, A.; Maseras, F.; Máñez, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6608-6618. (f) Qiu, R.; Yin, S.; Song, X.; Meng, Z.; Qiu, Y.; Tan, N.; Xu, X.; Luo, S.; Dai, F.-R.; Au, C.-T.; Wong, W.-Y. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9482.

<sup>101</sup> Pour un rapport sur les propriétés de nombreux contre anions peu coordinants, voir : Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066-2090.

<sup>102</sup> (a) Lanza, G.; Fragala, I. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8257-8258. (b) Nifant'ev, I. E.; Ustynyuk, L. Y.; Besedin, D. V. *Organometallics* **2003**, 22, 2619-2629. (c) Holscher, M.; Francio, G.; Leitner, W. *Organometallics* **2004**, 23, 5606-5617.

laissant ainsi plus disponible pour la catalyse.

- quand la réaction implique une étape de transfert de proton, celle-ci peut être assistée par le contre anion.<sup>103</sup> La cinétique de la réaction va alors dépendre de sa basicité.

Bien que des études DFT aient permis de mettre en évidence une assistance du contre ion dans ces processus de transfert de proton,<sup>103b-c</sup> aucune ne fait référence, à notre connaissance, à une participation nucléophile de l'anion telle qu'elle se présente dans notre cas.

#### IV-4. b) Première Etape : Transfert d'Hydruire assisté par le Contre Ion

Le profil réactionnel associé à la première étape est présenté sur le Schéma IV-15 (traits pleins). Pour rappel, le profil associé au contre ion  $\text{BF}_4^-$  est donné en traits pointillés.

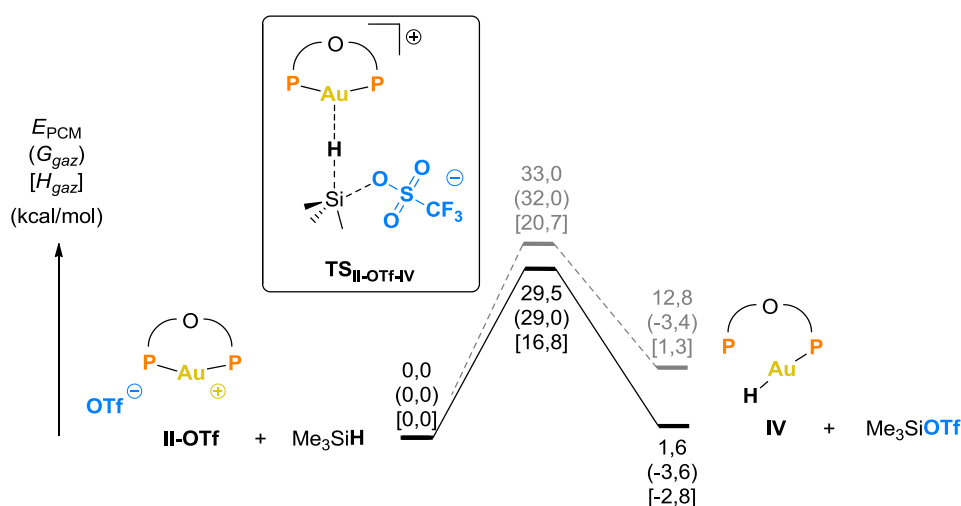


Schéma IV-15. Profil énergétique calculé pour le transfert d'hydruire.

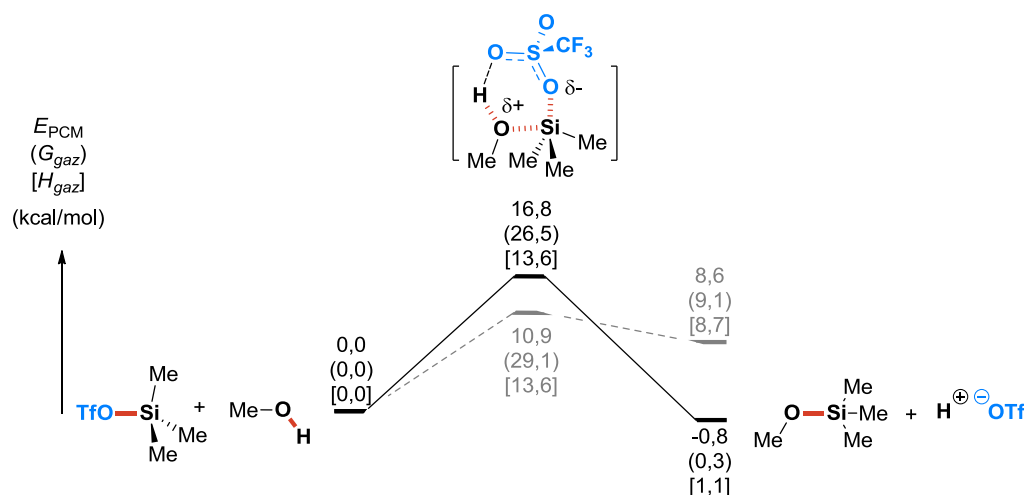
La barrière d'activation associée au transfert d'hydruire est plus basse pour le complexe **II-OTf** que pour le complexe **II-BF<sub>4</sub>** ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 29,5$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 29,0$  kcal/mol), ce qui est parfaitement en accord avec la meilleure activité catalytique de **2-OTf** par rapport à **2-BF<sub>4</sub>**. D'un point de vue thermodynamique, les calculs prédisent une étape très légèrement endoénergétique en solution ( $\Delta E_{PCM} = 1,6$  kcal/mol) mais exergonique en phase gazeuse ( $\Delta G_{gaz} = -3,6$  kcal/mol). Le processus est donc globalement équilibré et plutôt plus favorable que dans le cas du contre ion  $\text{BF}_4^-$ .

<sup>103</sup> (a) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299-16311. (b) Kovacs, G.; Ujaque, G.; Lledos, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 853-864. (c) Zhang, J.; Shen, W.; Li, L.; Li, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 3129-3139.

IV-4. c) Réaction de l'Alcool avec l'Intermédiaire Silylé

Le profil énergétique associé à la substitution nucléophile en *syn* de l'alcool sur le dérivé silylé est présenté sur le Schéma IV-16 (traits pleins). Pour rappel, le profil associé au contre ion  $\text{BF}_4^-$  est donné en traits pointillés.

L'énergie d'activation reste raisonnable ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 16,8$  kcal/mol), bien que nettement plus grande que dans le cas du  $\text{BF}_4^-$ . La variation d'enthalpie libre, quant à elle, est similaire à celle trouvée précédemment ( $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 26,5$  kcal/mol *vs* 29,1 kcal/mol). Dans l'ensemble, la barrière d'activation de cette étape reste facilement accessible dans les conditions expérimentales. La thermodynamique de la réaction se trouve être bien plus affectée par le changement de groupe partant que la cinétique. La réaction qui était très défavorable dans le cas du  $\text{BF}_4^-$  (rupture d'une liaison Si-F et formation d'une liaison Si-O) devient équilibrée dans le cas du  $\text{OTf}^-$  (rupture d'une liaison Si-O et formation d'une nouvelle liaison Si-O).



**Schéma IV-16.** Profil énergétique calculé pour la substitution nucléophile *syn*.

En conclusion, la nature du contre anion a une influence indéniable sur les deux étapes considérées ici. Il semble difficile de conclure quant à l'étape déterminante de ce point de vue, mais il reste néanmoins satisfaisant de constater que nos calculs nous permettent de retrouver la tendance observée expérimentalement.

IV-5. Réactivité du Complexe Dinucléaire Hydrure Au<sup>I</sup>-XDPP

L'étude théorique décrite jusqu'ici ne permet pas de rationaliser un fait expérimental essentiel, à savoir l'excellente activité catalytique du complexe dinucléaire hydrure d'or (I), **3-OTf**. En effet, si sa formation au cours du cycle catalytique a pu être expliquée, sa réactivité ultérieure nécessite, *a priori*, une quantité stœchiométrique d'acide formé au cours de la silylation de l'alcool. Or, au début de la réaction, aucun acide n'est présent dans le milieu réactionnel. La question qui se pose alors est comment le complexe dinucléaire entre-t-il dans le cycle catalytique ?

La solution la plus simple reste de considérer l'équilibre entre le dimère hydrure **III-OTf** d'une part et les deux complexes hydrure **IV** et cationique **II-OTf** d'autre part. Toutefois, cet équilibre apparaît trop déplacé dans le sens de formation du dimère pour que cette hypothèse ne soit raisonnablement envisagée ( $\Delta E_{PCM} = -6,7$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = -6,1$  kcal/mol).

Partant du complexe dinucléaire et des espèces présentes en solution, trois chemins réactionnels potentiels ont été considérés (Schéma IV-17) :

- ✓ le chemin réactionnel (a) correspond à l'approche du silane sur l'hydrure,
- ✓ le chemin réactionnel (b) correspond à l'approche du méthanol sur l'hydrure,
- ✓ le chemin réactionnel (c) correspond à l'approche du contre ion sur l'hydrure.

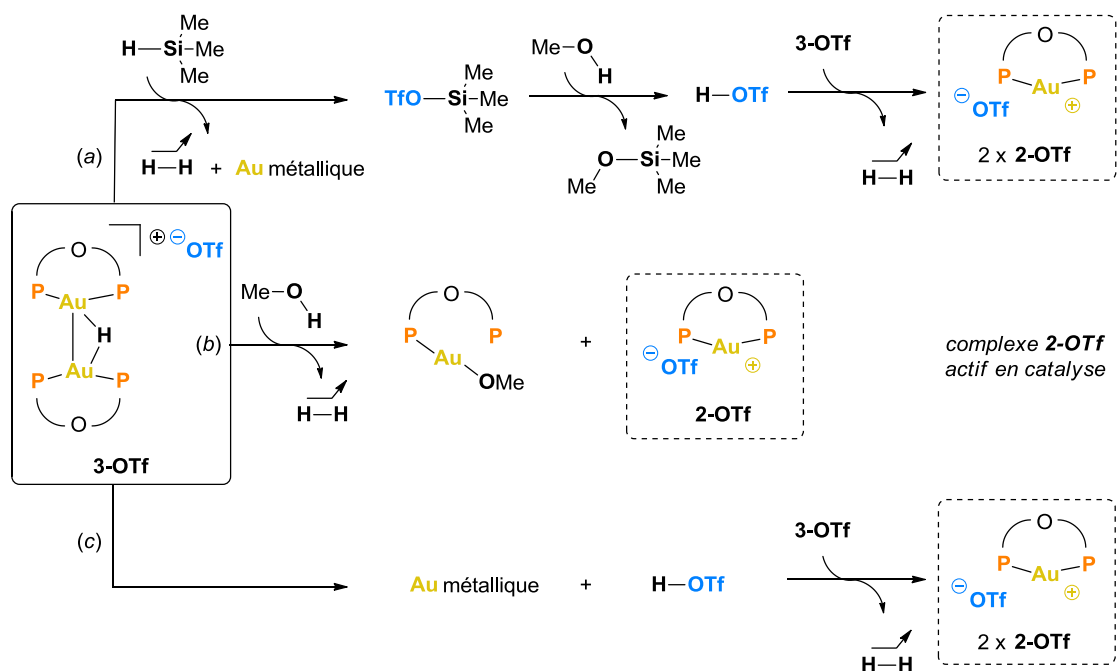


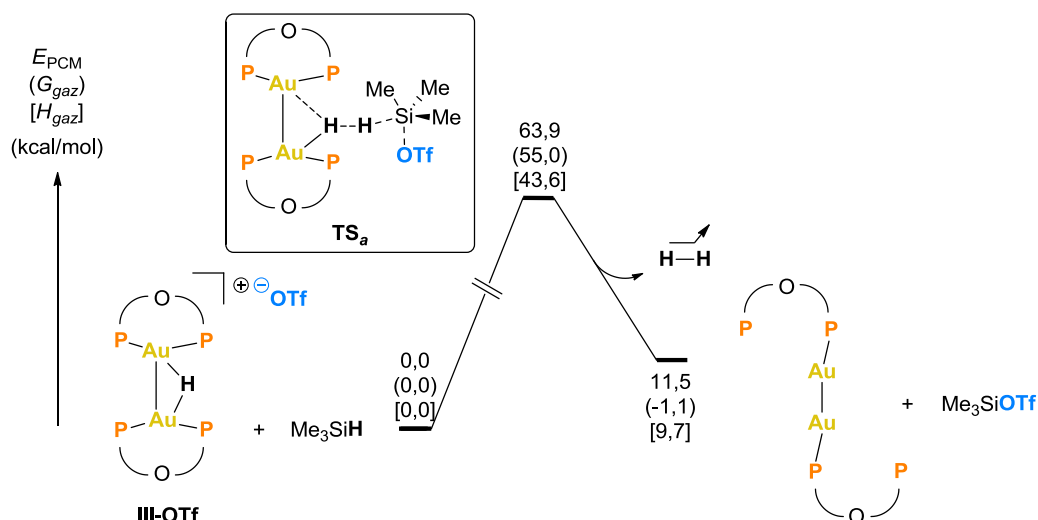
Schéma IV-17. Hypothèses avancées pour expliquer l'activité du complexe **3-OTf**.

Ces trois chemins permettent de régénérer le complexe cationique **2-OTf**, actif en catalyse et pourraient donc expliquer l'activité catalytique de **3-OTf**. Deux de ces mécanismes impliquent la formation d'or métallique, en accord avec les observations expérimentales décrites au paragraphe III-3 (Eq. (33)). En effet, le complexe dinucléaire hydruure se décompose spontanément dans le DCM à température ambiante en 18h et sa décomposition conduit à la formation de particules d'or (0) et du complexe cationique d'or (I) tricoordiné **4-OTf**. Ce complexe pourrait tout à fait être actif en catalyse ou en équilibre avec le complexe cationique **2-OTf** qui lui est actif en catalyse. Autrement dit, l'activité catalytique de **3-OTf** pourrait être en relation avec sa relative instabilité en solution (chemin (c)).

Nous avons tout de même considéré les trois chemins réactionnels décrits ci-dessus car, si la présence du silane ou de l'alcool n'est pas indispensable à la formation d'un complexe actif en catalyse, rien ne nous permet d'affirmer, *a priori*, qu'il n'existe pas un chemin plus favorable que celui de la décomposition de **3-OTf**.

#### IV-5. a) Approche du Silane

Le chemin réactionnel (a), correspondant à l'approche du silane sur l'hydruure de **III-OTf**, est le chemin le moins direct pour accéder au complexe cationique **II-OTf** : la réaction du silane sur l'hydruure conduirait intermédiairement à la formation du dérivé silylé  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ , qui réagirait ensuite avec l'alcool pour former l'acide triflique. C'est la formation de ce dernier qui permettrait au complexe dinucléaire hydruure de rentrer dans le cycle catalytique (étape 3).



**Schéma IV-18.** Profil énergétique calculé pour le chemin (a).



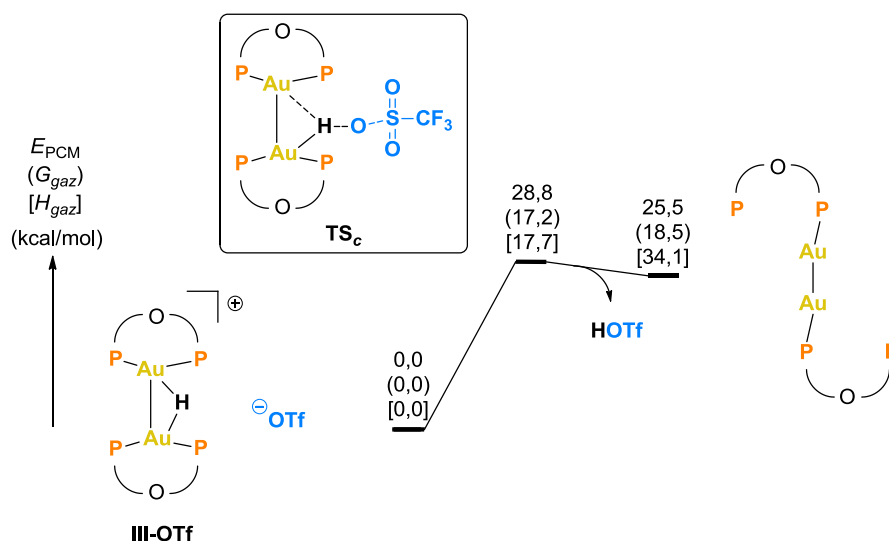
Plusieurs approches du silane sur le complexe hydruure ont été envisagées. La seule qui nous ait permis de localiser un état de transition correspond à un mécanisme concerté impliquant le contre ion OTf comme nucléophile. Le profil énergétique calculé pour cette approche est décrit sur le Schéma IV-18. L'énergie d'activation nécessaire à cette réaction est inaccessible dans les conditions expérimentales ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 63,9$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 55,0$  kcal/mol) et nous permet d'éliminer cette possibilité.

#### IV-5. b) Approche de l'Alcool

Le chemin réactionnel (b) correspond à l'approche de l'alcool sur l'hydruure de **III-OTf**. Malgré nos efforts, aucun état de transition n'a pu être localisé pour cette approche. Il n'y a rien de très surprenant à cela puisque la réaction de l'hydruure avec le proton de l'alcool générerait un alcoolate peu stabilisé, surtout en phase gazeuse. Pour favoriser cette réaction, il faudrait considérer l'approche [2+2] donnant directement accès au complexe (XDPP)Au-OMe. Cependant, l'encombrement stérique autour des atomes d'or rend une telle approche peu réaliste.

#### IV-5. c) Approche du Contre Ion

Le chemin réactionnel (c) correspond à l'approche du contre ion OTf<sup>-</sup> sur l'hydruure du complexe dinucléaire **III-OTf**. Le profil énergétique calculé pour cette approche est décrit sur le Schéma IV-19.

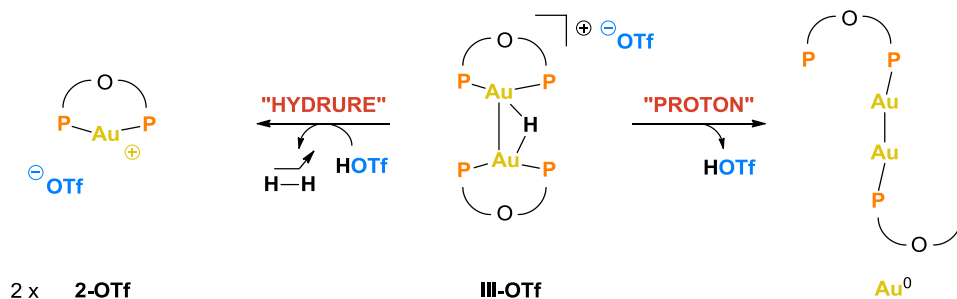


**Schéma IV-19.** Profil énergétique calculé pour le chemin (c) (kcal/mol).

L'énergie d'activation associée à cette réaction est raisonnable compte tenu des conditions expérimentales ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 28,8$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 17,2$  kcal/mol). Les valeurs thermodynamiques calculées vont dans le sens d'une réaction très défavorable énergétiquement ( $\Delta E_{PCM} = 25,5$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = 18,5$  kcal/mol). En réalité, le complexe d'or (0) calculé va rapidement évoluer pour former des particules métalliques plus stables. Ce processus n'a pas été calculé mais est corroboré par l'apparition de dépôts solides dans le ballon au cours de la réaction.

#### IV-5. d) Caractère Amphotère de l'Hydruure

La réaction de décomposition du complexe dinucléaire hydruure présentée ci-dessus correspond formellement à une réduction des deux centres métalliques d'or (I) en or (0) par l'hydruure H. En donnant ses deux électrons, ce dernier se comporte alors comme un proton vis-à-vis de l'ion triflate. Cet aspect de la réactivité de l'hydruure est particulièrement intéressant car il met en exergue le caractère « amphotère » du fragment Au-H-Au, l'hydrogène pouvant à la fois réagir en tant qu'hydruure et en tant que proton (Schéma IV-20).

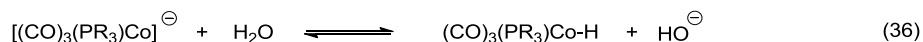


**Schéma IV-20.** Réactivité « amphotère » du pont hydruure.

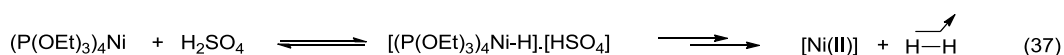
Si le caractère basique d'un hydruure métallique s'appréhende aisément, son aptitude à réagir comme un proton est, *a priori*, plus intrigante. Pourtant, ce caractère potentiellement protonique des hydruures métalliques est un fait bien établi. Hieber est le premier à mentionner l'existence d'équilibres acido-basiques mettant en jeu des complexes hydruures de fer, de cobalt et de vanadium.<sup>104</sup> Il montre, par exemple, que le complexe anionique

<sup>104</sup> Constantes d'acidité de complexes hydruures de Fe, Co et V : (a) Hieber, W.; Hubel, W. Z. *Electrochem.* **1953**, 57, 235. (b) Hieber, W.; Lindner, E. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1417-1425. (c) Hieber, W.; Winter, E.; Schubert, E. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 3070-3076.

$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]^-$  dans l'eau conduit à la formation du complexe hydruure correspondant (Eq. (36)).<sup>104b</sup> Cette réaction est formellement une réaction d'oxydoréduction (le degré d'oxydation du cobalt passe de -I dans le complexe anionique à +I dans le complexe protoné).



Tolman reporte une étude cinétique détaillée sur la formation et la décomposition d'un complexe hydruure de nickel en milieu acide fort,<sup>105</sup> dans laquelle il montre qu'un complexe de nickel (0) réagit avec un acide pour former un complexe hydruure de nickel, qui lui-même se décompose en un complexe de nickel (II) lorsque l'acide se trouve en excès (Eq. (37)). Cette dernière réaction génère du dihydrogène en quantité stœchiométrique. Ces processus mettent en évidence une réactivité amphotère de l'hydruure.



Plusieurs études cinétiques concernant des systèmes comparables ont été reportées depuis, parmi lesquelles nous nous contenterons de citer celles de Pearson *et al.*<sup>106</sup> et de Norton *et al.*<sup>107</sup> Ces études ont permis de mettre en évidence un caractère acide prononcé de certains hydruures métalliques (aspect thermodynamique), souvent associé à une énergie d'activation élevée correspondant à la déprotonation (aspect cinétique). La liaison M-H étant polarisée dans le sens  $\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ ,<sup>108</sup> il a été postulé que l'inversion de cette polarisation induite par l'approche d'une base soit à l'origine des barrières d'activation élevées observées pour ces réactions.

Par ailleurs, des travaux plus récents ont fait état de liaisons hydrogènes entre des « hydruures » métalliques et des bases de Lewis<sup>109,110</sup> ainsi qu'entre deux « hydruures »

<sup>105</sup> Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4217-4222.

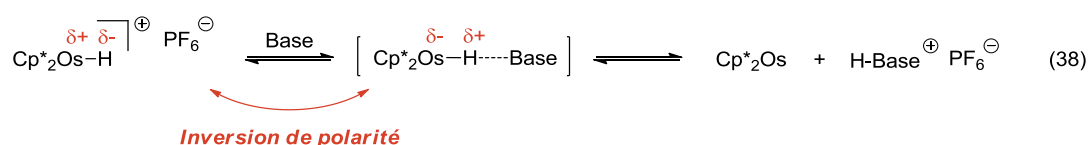
<sup>106</sup> Walker, H. W.; Kresge, C. T.; Ford, P. C.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7428-7429.

<sup>107</sup> (a) Jordan, R. F.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1255-1263. (b) Moore, E. J.; Sullivan, J. M.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257-2263. (c) Edidin, R. T.; Sullivan, J. M.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3945-3953.

<sup>108</sup> Calculs HF sur le complexe  $(\text{CO})_4\text{CoH}$  : Antolovic, D.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 977-985.

<sup>109</sup> Liaisons H du type M-H...Base : (a) Kristjansdottir, S. S.; Norton, J. R.; Moroz, A.; Sweany, R. L.; Whittenburg, S. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 2357-2361. [Base =  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...] (b) Peris, E.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2179-2180. [Base =  $\text{OPPh}_3$ ] (c) Fairhurst, S. A.; Henderson, R. A.; Hughes, D. L.; Ibrahim, S. K.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1569-1570. [Base = CO] (d) Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E.; Biradha, K.; Desiraju, G. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 2692-2699. [Base = CO] (e) Braga, D.; Grepioni, F. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 81-87. [Base = CO] (f) Desmurs, P.; Kavallieratos, K.; Yao, W.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1111-1115. [Base = indole].

métalliques neutres.<sup>111</sup> Dans ces systèmes, l'hydruure joue le rôle d'accepteur de densité électronique, ce qui présuppose d'une inversion de polarité de la liaison M-H. L'étude spectroscopique de l'équilibre acido-basique impliquant un complexe hydruure d'osmium (Eq. (38)) et différentes bases est particulièrement révélatrice de ce phénomène.<sup>110</sup> Les auteurs constatent que la formation préalable d'un intermédiaire présentant une liaison hydrogène M-H...Base dépend fortement du type de base utilisée.



En conclusion, la tendance suivante se dégage de la littérature :

- ✓ les hydruures métalliques neutres se comportent classiquement comme des accepteurs de liaison hydrogène (polarisation de la liaison M-H :  $\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ ) ;
- ✓ les hydruures métalliques cationiques, a fortiori ceux dans lesquels le métal est coordonné à un ligand accepteur, se comportent comme des donneurs de liaison hydrogène (polarisation de la liaison M-H :  $\text{M}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ ).

#### IV-5. e) Analyse de la Structure Electronique

Afin de mieux comprendre la réactivité ambivalente du complexe dinucléaire hydruure d'or (I) **3-OTf**, nous nous sommes tournés vers sa structure électronique ainsi que celle des états de transition **TSa** et **TSc** présentés au paragraphe précédent.

L'analyse de la structure électronique du complexe **3-OTf** a été reportée par P. Le Floch *et al.* peu de temps avant le début de cette étude mécanistique.<sup>83</sup> Nous ne rentrerons pas dans les détails de ces calculs mais donneront simplement les résultats pertinents dans le cadre de la discussion. L'optimisation de la géométrie a été effectuée sur le complexe entier afin de reproduire au mieux l'effet des ligands (le complexe optimisé sera noté **III'-OTf** par la suite).<sup>112</sup> L'accord entre la géométrie obtenue par diffraction des rayons X et la géométrie

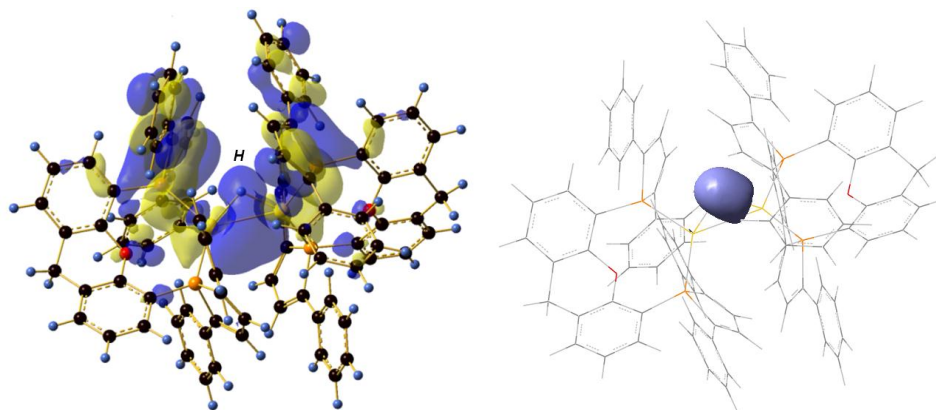
---

<sup>110</sup> Epstein, L. M.; Shubina, E. S.; Krylov, A. N.; Kreindlin, A. Z.; Rybinskaia, M. I. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *447*, 277-280.

<sup>111</sup> Levina, V. A.; Rossin, A.; Belkova, N. V.; Chierotti, M. R.; Epstein, L. M.; Filippov, O. A.; Gobetto, R.; Gonsalvi, L.; Lledos, A.; Shubina, E. S.; Zanolini, F.; Peruzzini, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1367 -1370

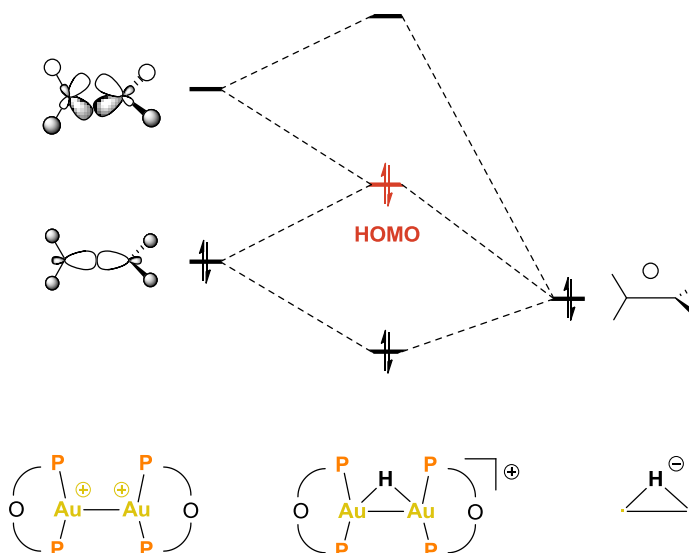
<sup>112</sup> Pour compenser, les bases utilisées sur le squelette xanthène et les phospholes ont été réduites.

optimisée est correct. L'analyse des orbitales de moléculaires de ce complexe conduit les auteurs à proposer une interaction à 3 orbitales / 4 électrons (Schéma IV-21, Schéma IV-22) pour expliquer l'allure de la HOMO du système (Figure IV-3).

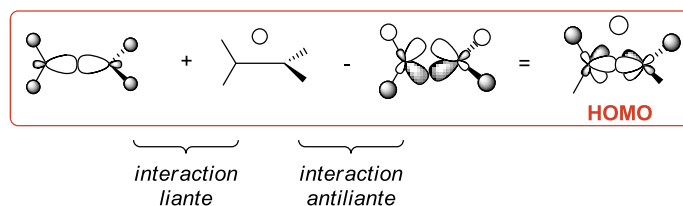


**Figure IV-3.** Visualisation de la HOMO du complexe **IIP'-OTf** (orbitale de Kohn-Sham à gauche et orbitale localisée NBO à droite).

La HOMO du complexe obtenue par le calcul DFT (orbitale de Kohn Sham) est en partie délocalisée sur l'hydrogène pontant, tandis que la HOMO obtenue par l'analyse NBO est totalement localisée à cet endroit. De plus, la charge NPA portée par l'hydrure est de -0,252 dans le complexe **IIP'-OTf** et de -0,188 dans le complexe simplifié **III-OTf** (les charges NPA des autres hydrogènes se situant entre 0,250 et 0,300). Ces résultats confirment le caractère hydrure de l'hydrogène pontant.

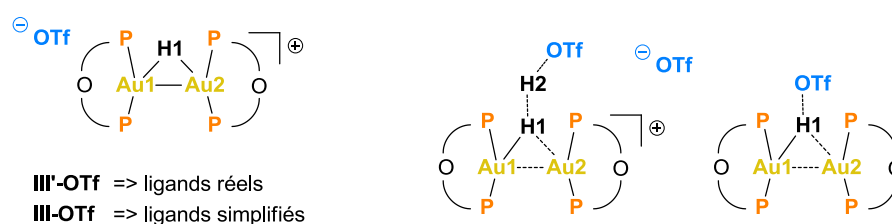


**Schéma IV-21.** Diagramme d'interactions simplifié.



**Schéma IV-22.** Décomposition de la HOMO de **III'-OTf**.

Le Tableau IV-2 donne l'évolution des charges NPA dans les complexes suivants : **III'-OTf**, **III-OTf**, **TS<sub>a</sub>** et **TS<sub>c</sub>**.



	<b>III'-OTf</b>	<b>III-OTf</b>	<b>TS<sub>a</sub></b>	<b>TS<sub>c</sub></b>
<b>H1</b>	-0,252	-0,188	<b>-0,197</b>	<b>0,301</b>
<b>H2</b>	-	-	0,268	-
<b>Au1</b>		0,006	<b>0,213</b>	<b>-0,224</b>
<b>Au2</b>		0,050	<b>0,165</b>	<b>-0,054</b>

**Tableau IV-2.** Evolution des charges NPA.

Les charges trouvées dans les trois premiers complexes indiquent clairement une polarisation de la liaison Au-H dans le sens classique  $\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ . L'analyse de l'état de transition **TS<sub>c</sub>**, dans lequel l'hydruure est en interaction avec son contre anion, met en évidence l'inversion de polarisation attendue : la liaison Au-H est maintenant fortement polarisée dans le sens  $\text{M}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ . Il est probable que cette inversion soit à l'origine de la différence calculée entre les barrières d'activation des chemins (a) et (c) ( $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 18,8$  kcal/mol pour (a) *vs* 28,8 kcal/mol pour (c)).

## V- Conclusion

Une étude mécanistique de la réaction de silylation déshydrogénante des alcools catalysée par des complexes cationiques d'or (I) a été présentée. Cette étude comporte une partie expérimentale, réalisée par Aurélie Escalle-Lewis au cours de sa thèse de doctorat, et une partie théorique ayant comme objectif l'élucidation du cycle catalytique mis en jeu au cours de la transformation catalytique.

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont conduits à proposer un cycle catalytique passant par une première étape de transfert d'hydruire du silane vers l'or et faisant intervenir le contre anion de façon explicite. Une telle participation du contre anion n'est pas courante dans la littérature et nous a permis de rationaliser l'influence de celui-ci sur la cinétique de la réaction.

La première étape génère un complexe hydruire d'or (I) qui peut réagir rapidement avec un second complexe cationique d'or (I) pour former un dimère hydruire d'or (I) cationique. Ce complexe, majoritaire en solution tout au long de la catalyse, a pu être caractérisé par RMN et diffraction des rayons X. La stabilisation de cette nouvelle espèce est rendue possible par les propriétés particulières du ligand XDPP (Xantphos portant deux cycles phospholes).

L'activité catalytique du complexe dinucléaire hydruire d'or (I) a été examinée expérimentalement et théoriquement. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une réactivité amphotère du H hydruire, celui-ci pouvant se comporter comme un hydruire (réaction avec HOTf) ou comme un proton (réaction avec OTf) en fonction des conditions.

## CHAPITRE 3.

### COMPLEXES DIVALENTS DE LANTHANIDES : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET REACTIVITE

*I'm happy that the computer understands the phenomenon,  
but I'd like to understand it too*

Eugene Wigner





# CHAPITRE 3. COMPLEXES DIVALENTS DE LANTHANIDES : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET REACTIVITE

---

<b>I- Introduction à la Chimie Organolanthanidique</b>	<b>135</b>
I-1. Propriétés Physico-Chimiques des Lanthanides	135
I-2. Synthèse des Complexes Divalents de Lanthanides	139
I-2. a) Synthèse des Complexes Diiodés	139
I-2. b) Synthèse des Complexes Organométalliques	140
I-2. c) Développements Récents	142
I-3. Réactivité des Complexes Divalents de Lanthanides	143
<b>II- Mise en Place du Modèle Théorique</b>	<b>146</b>
II-1. Traitement des Lanthanides	146
II-2. Choix du Système Fonctionnelle / Bases	147
II-3. Validité de la DFT	149
<b>III- Réactivité du Samarium (II) vis-à-vis du Dioxyde de Carbone</b>	<b>151</b>
III-1. Contexte Expérimental	152
III-1. a) Réactivité des Complexes d'Uranium (III)	152
III-1. b) Réactivité des Complexes de Samarium (II)	157
III-2. Mécanisme Postulé	158
III-2. a) Contexte Théorique	158
III-2. b) Chemins Réactionnels Envisagés	159
III-3. Formation de l'Intermédiaire $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$	161
III-3. a) Considérations Préalables	162
III-3. b) Premier Transfert Electronique (Etape (a))	163
III-3. a) Second Transfert Electronique (Etape (b))	166
III-3. b) Echange de Ligands	167
III-3. c) Pseudopotentiel « Petit Cœur » vs « Grand Cœur »	168

III-4. Réactivité de l'Intermédiaire $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$	172
III-4. a) Analyse de la Structure Electronique	173
III-4. b) Approche d'un Second $\text{CO}_2$ : Formation de l'Oxalate (Etape (c))	174
III-4. c) Approche d'un Second $\text{CO}_2$ : Formation du Carbonate	175
III-4. d) Départ d'un Fragment CO : Formation du Carbonate (Etapes (d) et (e))	177
III-5. Conclusion	179
<b>IV- Réactivité des Lanthanides (II) vis-à-vis de la Pyridine</b>	<b>181</b>
IV-1. Contexte Expérimental	181
IV-1. a) Travaux Historiques	181
IV-1. b) Réduction de Carbodiimines	182
IV-1. c) Réduction d'Hétérocycles Aromatiques	185
IV-2. Réduction de la Pyridine : un Exemple de Réactivité Contrôlée	188
IV-3. Etude Théorique du Transfert Monoélectronique	192
IV-3. a) Considérations Préalables	192
IV-3. b) Coordination de la Pyridine	192
IV-3. c) Cas du Samarium (II)	193
IV-3. d) Cas du Thulium (II)	196
IV-4. Aspects Qualitatifs du Mécanisme de Dimérisation	200
IV-4. a) Position du Problème	200
IV-4. b) Etude du Premier Mécanisme	201
IV-4. c) Etude du Deuxième Mécanisme	203
IV-5. Réduction de l'Acridine	210
IV-5. a) Résultats Expérimentaux	210
IV-5. b) Considérations Théoriques	212
IV-6. Conclusion	216
<b>V- Quel Modèle pour Décrire la Liaison Lanthanide-Ligand ?</b>	<b>218</b>
V-1. Données Bibliographiques	218
V-2. Participation des Orbitales $4f$	221

V-3. Métallocène Linéaire ou Coudé ? _____	223
V-4. Analyse des Interactions Métal-Ligand _____	226
V-4. a) Analyse de la Fonction d'Onde _____	227
V-4. b) Décomposition de l'Energie d'Interaction _____	229
V-4. c) Analyse Topologique de la Densité Electronique _____	231
V-5. Conclusion _____	236
<b>VI- Perspectives _____</b>	<b>237</b>



Ce troisième et dernier chapitre réunit plusieurs études théoriques relatives à des complexes divalents de lanthanides. Divers aspects y sont abordés, allant de la compréhension de la réactivité de ces espèces à la description de leur structure électronique.

## **I- Introduction à la Chimie Organolanthanidique<sup>1</sup>**

### **I-1. Propriétés Physico-Chimiques des Lanthanides**

Selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la série des lanthanides<sup>2</sup> (lanthanoids en anglais) comprend les 15 éléments chimiques dont le numéro atomique est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium) et se caractérise par un remplissage progressif des orbitales  $4f$  (cf. Tableau I-1). Notons que l'appartenance du lanthane et du lutétium à la série des lanthanides a longtemps fait débat.<sup>3</sup> Dans les années 20 et 30, le lanthane était considéré comme un lanthanide tandis que le lutétium était associé, de par ses propriétés chimiques voisines de celles du scandium et de l'yttrium, au groupe 3. Dans les années 40, au contraire, l'usage voulait que la place d'un élément chimique dans le tableau périodique soit déterminée par sa configuration électronique. Ainsi, le lutétium, de configuration  $4f^{14}$ , s'est retrouvé associé à la série des lanthanides tandis que le lanthane, de configuration  $4f^0$ , s'est vu associé au groupe 3. L'usage actuel, consistant à englober le lanthane et le lutétium dans la définition des lanthanides, correspond donc à un consensus. Les tableaux périodiques d'aujourd'hui placent le lanthane sous l'yttrium, pour des raisons pratiques, tout en précisant son appartenance à la série des lanthanides.

Les lanthanides sont souvent associés aux éléments du groupe 3, à savoir le scandium et l'yttrium. Cet ensemble de 17 éléments forme un groupe aux propriétés chimiques homogènes appelé « terres rares ». Contrairement à ce que le nom laisse entendre, ces éléments ne sont pas spécialement rares. En réalité, certains sont aussi abondants que le cuivre ou le cobalt (75 ppm pour le cuivre *vs* 33 ppm pour le cérium, 29 ppm pour le cobalt *vs* 16 ppm pour le néodyme, 20 ppm pour l'yttrium et 30 ppm pour le scandium) et mêmes les plus rares de ces éléments restent plus abondants que l'argent ou le platine (0,01 ppm

---

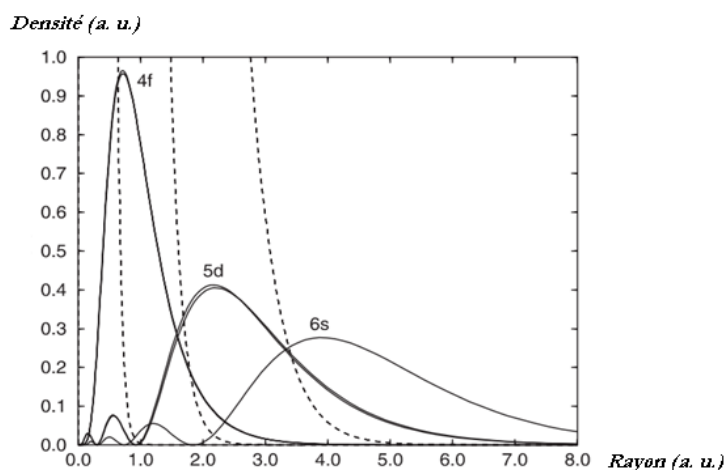
<sup>1</sup> Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry (Inorganic Chemistry: A Wiley Textbook Series)*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2006.

<sup>2</sup> Le terme lanthanoid est préconisé en anglais afin d'éviter toute ambiguïté avec les anions minéraux.

<sup>3</sup> Jensen, W. B. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 634-636.

pour le platine et 0,08 ppm pour l'argent vs 0,3 ppm pour le thulium ou le lutétium).<sup>4</sup> Seul le prométhium, de numéro atomique 61, n'est pas présent sur terre en raison des temps de demi-vie très courts de tous ces isotopes. La découverte des « terres rares » sous forme d'oxydes leur vaut l'appellation de « terres » (terme utilisé à l'époque de leur découverte - XIX<sup>ème</sup> siècle - pour désigner les minerais). L'adjectif « rare », quant à lui, fait référence à leur dispersion dans la croûte terrestre et à la difficulté de les séparer.

Les lanthanides présentent des propriétés chimiques homogènes tout au long de la série. En particulier, ils favorisent tous le degré d'oxydation III et forment des cations trivalents en solution aqueuse (à l'exception du cérium et de l'euporium, pour lesquels les degrés d'oxydation IV et II, respectivement, sont également stables). Cette tendance est en lien direct avec la contraction spatiale des orbitales  $4f$  autour du noyau (Figure I-1). A l'état fondamental, la configuration électronique des lanthanides non ionisés est  $[Xe] 4f^{n+1}5d^06s^2$  (excepté pour le lanthane, le cérium, le gadolinium et l'ytterbium ; cf. Tableau I-1). Les ions trivalents correspondants ont comme configuration électronique  $[Xe] 4f^n5d^06s^0$ . Les électrons  $4f$  étant très proches du noyau, ils en ressentent fortement la charge positive et sont de ce fait très difficiles à arracher. Par ailleurs, ces électrons sont écrantés par les électrons  $5s$  et  $5p$  (Figure I-1). Par conséquent, ils ne ressentent quasiment pas l'influence des orbitales des ligands et la levée de dégénérescence liée au champ des ligands est faible.



**Figure I-1.** Densité radiale des orbitales  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  et  $6s$  du cérium (traits pleins, calcul Dirac-Hartree-Fock, configuration électronique :  $4f^15d^16s^2$ ).<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Generalic, Eni. *EniG. Tableau périodique des éléments* (mise à jour : 03/09/2012) {accès le 17/09/2012} <<http://www.periodni.com/fr/>>.

<sup>5</sup> Dolg, M. *Lanthanides and Actinides*, Max-Planck-Institut, Dresden, Germany. CLA01. 2011.

En revanche, les électrons  $4f$  subissent les effets du couplage spin-orbite, dont la prise en compte devient indispensable pour l'étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques.<sup>6</sup>

Une spécificité bien connue des lanthanides est la diminution de leur rayon ionique à mesure que le numéro atomique augmente (*cf.* Tableau I-1). Ce phénomène a été mis en évidence dans les années 20 par Goldschmidt et porte le nom de contraction lanthanidique.<sup>7</sup> Il provient du fait que les orbitales de valence, de type  $f$ , n'écrantent que partiellement la charge nucléaire. Par conséquent, la charge nucléaire *effective* augmente tout au long de la série. Les orbitales les plus externes ( $5s$  et  $5p$ ) ressentent cette charge supplémentaire et se contractent progressivement. Par ailleurs, il a été montré que 10 à 30% de la contraction lanthanidique est d'origine relativiste.<sup>8</sup> Le même phénomène est observé pour les métaux de transition et le groupe principal. Cependant, la contraction est moindre pour ces éléments car elle dépend directement de l'écrantage engendré par les orbitales de valence ( $s > p > d > f$ ).

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Configuration électronique $\text{Ln}^0$	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	<b><math>4f^6 5d^0 6s^2</math></b>	$4f^7 5d^0 6s^2$
Rayon ionique $\text{Ln}^{3+}$	103,2	101,0	99,0	98,3	97,0	<b>95,8</b>	94,7
$E^0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$	-3,1	-3,2	-2,7	<b>-2,6</b>	-2,6	<b>-1,55</b>	<b>-0,35</b>
Ln	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Configuration électronique $\text{Ln}^0$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	<b><math>4f^{13} 5d^0 6s^2</math></b>	$4f^{13} 5d^1 6s^2$
Rayon ionique $\text{Ln}^{3+}$	93,8	92,3	91,2	90,1	89,0	<b>88,0</b>	86,8
$E^0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$	-3,9	-3,7	<b>-2,5</b>	-2,9	-3,1	<b>-2,3</b>	<b>-1,0</b>

**Tableau I-1.** Propriétés intrinsèques des lanthanides. Les rayons ioniques sont donnés en ppm pour une coordinence de 6.<sup>9</sup>  $E^0$  en V *vs* NHE (les valeurs en gras sont expérimentales,<sup>10</sup> les autres sont théoriques<sup>11</sup>). Les configurations sont données pour l'état fondamental.<sup>12</sup>

<sup>6</sup> Freeman, A. J.; Watson, R. E. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058-2075.

<sup>7</sup> Hans Wedepohl, K. *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 165-171 (hommage à Goldschmidt) + références incluses.

<sup>8</sup> (a) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7128-7133. (b) Laerdahl, J. K.; Fægri, K.; Visscher, L.; Saue, T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10806-10817. (c) Clavaguéra, C.; Dognon, J.-P.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 8-12.

<sup>9</sup> R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751-767.



Bien que le degré d'oxydation III domine la chimie des lanthanides, d'autres degrés d'oxydation sont également observés :

- le degré d'oxydation IV. Seul le cérium forme des composés tétravalents stables en solution.<sup>13</sup> La stabilité particulière du cérium (IV) s'explique par sa configuration électronique idéale ( $[Xe] 4f^0$ ).
- le degré d'oxydation II. De nombreux lanthanides forment des composés divalents stables à l'état solide.<sup>14</sup> Ces composés se divisent en deux groupes : les composés « ioniques » d'une part (de type  $[Ln^{II}X_2]$  avec  $Ln = Eu, Yb, Sm, Tm, Dy$  et  $Nd$ ) et les composés « métalliques » d'autre part (de type  $[Ln^{III}(e)X_2]$  avec  $Ln = Ce, Pr, Gd$  et  $Ho$ ).

Tous les composés divalents de lanthanides sont réducteurs (*cf.* potentiels redox standards  $Ln^{3+}/Ln^{2+}$ , Tableau I-1). L'euprium, le samarium et l'ytterbium forment des complexes divalents relativement stables. Ils sont considérés comme « classiques », par opposition aux lanthanides « non classiques » pour lesquels le degré d'oxydation II est accessible mais difficile à stabiliser (thulium, dysprosium et néodyme).<sup>15</sup>

Les orbitales  $4f$  des lanthanides subissent une levée de dégénérescence qui provient essentiellement du couplage spin-orbite. Leur chimie de coordination diffère donc de celle des métaux de transition, pour lesquels cette levée de dégénérescence est due au champ de ligands. Les complexes de lanthanides affichent une coordinence élevée (classiquement entre 7 et 9, voire plus), gouvernée par la taille de l'ion et l'encombrement stérique des ligands plutôt que par la symétrie des orbitales métalliques. Le faible recouvrement orbitalaire entre les orbitales  $4f$  et les orbitales des ligands est une des raisons qui expliquent le caractère principalement ionique des liaisons lanthanide-ligand. Dans le cadre de la théorie HSAB, les cations trivalents de lanthanides sont des acides durs.<sup>16</sup> Ils interagissent donc préférentiellement avec des bases dures comme les alcoolates ou les amidures. Les dérivés de

---

<sup>10</sup> David, F. H. *Radiochim. Acta* **2008**, 96, 135-144.

<sup>11</sup> Nugent, L. J.; Baybarz, R. D.; Burnett, J. L.; Ryan, J. L. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1528-1539.

<sup>12</sup> Lang, P. F.; Smith, B. C. *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 875-881.

<sup>13</sup> (a) Greco, A.; Cesca, S.; Bertolini, W. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 321-330. (b) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Rigsbee, J. T.; Fragala, I. L.; Ciliberto, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7786-7788. (c) Kilimann, U.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1618-1621. (d) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Jenson, C. H.; Rigsbee, J. T. *Organometallics* **2004**, 23, 5169-5175.

<sup>14</sup> Meyer, G. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93-107.

<sup>15</sup> Nief, F. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6589.

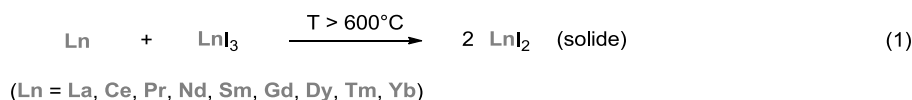
<sup>16</sup> Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.

l'anion cyclopentadiényle sont aussi de bons ligands des lanthanides,<sup>17,18</sup> bien qu'ils ne soient pas durs à proprement parler. Leur capacité à former des complexes organolanthanidiques stables provient du fait qu'ils protègent le centre métallique en couvrant une grande partie de sa sphère de coordination.

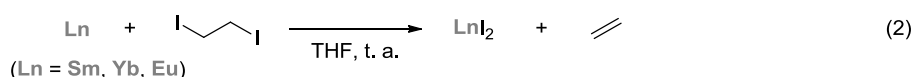
## **I-2. Synthèse des Complexes Divalents de Lanthanides**

### **I-2. a) Synthèse des Complexes Diiodés**

La méthode de synthèse la plus générale permettant d'accéder aux dérivés de type  $\text{LnI}_2$  consiste à faire réagir le composé stable correspondant,  $\text{LnI}_3$ , avec une quantité stœchiométrique de  $\text{Ln}^0$  (Eq. (1)). Dès le milieu des années 60, cette réaction de comproportionation avait permis de synthétiser la plupart des iodures de lanthanides (II) connus aujourd'hui ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Yb}$ ).<sup>19</sup>



Toutefois, les températures très élevées ( $> 600^\circ\text{C}$ ) requises par cette réaction en limitent l'utilisation en laboratoire. En 1980, Kagan décrit une nouvelle voie de synthèse des dérivés  $\text{SmI}_2$  et  $\text{YbI}_2$  (Eq. (2)) à partir du métal réduit.<sup>20</sup> Cette réaction est limitée à un nombre restreint de métaux ( $\text{Sm}$  et  $\text{Yb}$  dans l'article original,  $\text{Eu}$  plus tard<sup>21</sup>) mais se distingue par sa simplicité et son efficacité.



Grâce aux travaux de Kagan, l'iodure de samarium (II) est devenu un réactif classique en chimie organique.<sup>22</sup> Il a été utilisé comme agent de réduction dans diverses réactions (couplage entre halogénures d'alkyle et cétones, réduction d'alcènes ou de groupements

---

<sup>17</sup> Synthèse de  $\text{MCp}_3$  ( $\text{M} = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb}$ ) : (a) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210. (b) Birmingham, J. M.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42-44.

<sup>18</sup> Synthèse de  $\text{EuCp}_3$  : Manastyrskyj, S.; Dubeck, M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1647-1648.

<sup>19</sup> Corbett, J. D. *Rev. Chim. Miner.*, **1973**, *10*, 239-257.

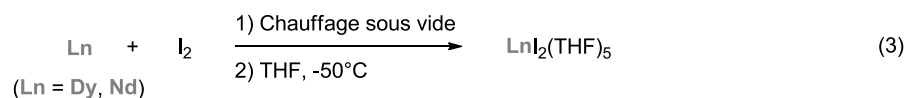
<sup>20</sup> Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.

<sup>21</sup> (a) Howell, J. K.; Pytlewski, L. L. *J. Less Common Met.* **1969**, *18*, 437-439. (b) Watson, P. L.; Tulip, T. H.; Williams, I. *Organometallics* **1990**, *9*, 1999-2009.

<sup>22</sup> Kagan, H. B. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351-10372.

carbonylés, déprotection d'amines tosylées...) et a fait l'objet de nombreuses revues.<sup>23</sup> Plus récemment, de nouveaux halogénures de lanthanides (II) ont été testés en synthèse organique et ont montré une réactivité complémentaire à celle de l'iodure de samarium.<sup>24</sup>

En 1997, Evans et Bochkarev décrivent la synthèse du premier complexe moléculaire divalent de thulium ( $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ ) par réduction de  $\text{TmI}_3$  en présence de thulium métallique. Contrairement à la synthèse mentionnée ci-dessus (*cf.* Eq. (1)), la réaction s'effectue en solution, au reflux du diméthoxyéthane (DME).<sup>25</sup> Deux ans plus tard, Bochkarev franchit une nouvelle étape en rapportant la synthèse des premiers complexes divalents de dysprosium ( $\text{DyI}_2(\text{DME})_3$ ) et de néodyme ( $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ ) par oxydation des précurseurs métalliques en présence de diiode (Eq. (3)).<sup>26</sup>



## I-2. b) Synthèse des Complexes Organométalliques

Les premiers complexes organolanthanidiques divalents sont apparus dans les années 60. Ils ont été obtenus par coordination de l'anion cyclopentadiényle (Cp) sur l'euporium,<sup>27</sup> l'ytterbium<sup>28</sup> et enfin le samarium.<sup>29</sup> Cependant, tous ces complexes se sont avérés insolubles dans les solvants classiques et donc difficiles à manipuler.

La substitution du Cp par son analogue perméthylé, l'anion pentaméthylcyclopentadiényle  $\text{Cp}^*$ , a permis d'obtenir des complexes divalents stables et solubles dans différents solvants ( $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{S})_n$  où  $\text{Ln} = \text{Sm},^{30} \text{Eu}$  et  $\text{Yb}^{31}$  et  $\text{S} = \text{solvant}$ ).

---

<sup>23</sup> (a) Molander, G. A.; Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338. (b) Steel, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2727-2751. (c) Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Chen, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7140-7165.

<sup>24</sup> Pour une revue très récente sur le sujet, voir : Szostak, M.; Procter, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, doi: 10.1002/anie.201201065.

<sup>25</sup> Synthèse de  $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$  : Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Fagin, A. A.; Petrovskaya, T. V.; Ziller, J. W.; Broomhall-Dillard, R. N. R.; Evans, W. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133-135.

<sup>26</sup> Synthèse de  $\text{DyI}_2(\text{DME})_3$  et  $\text{NdI}_2(\text{DME})_3$  : Bochkarev, M. N.; Fagin, A. A. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990-2992.

<sup>27</sup> Synthèse de  $\text{EuCp}_2$  par oxydation : Fischer, E. O.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 132-133.

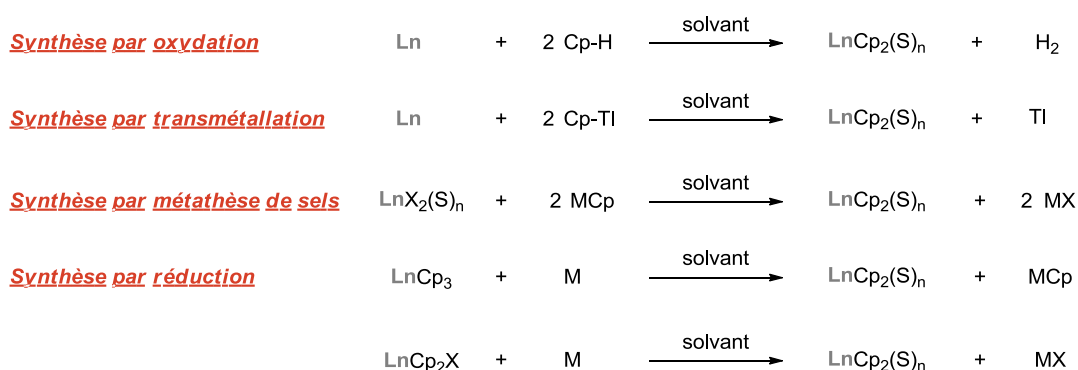
<sup>28</sup> Synthèse de  $\text{YbCp}_2$  par réduction : Calderazzo, F.; Pappalardo, R.; Losi, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 987-999.

<sup>29</sup> Synthèse de  $\text{SmCp}_2(\text{THF})_n$  par réduction : Watt, G. W.; Gillow, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775-776.

<sup>30</sup> Synthèse de  $\text{SmCp}^*_2(\text{THF})_2$  par oxydation : Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507-6508.

Notons toutefois que la stabilité de ces espèces est très relative. En effet, leur synthèse requiert de travailler sous atmosphère inerte, à l'abri de toute trace d'eau ou d'oxygène, et ce quel que soit le lanthanide considéré.

Il existe plusieurs voies de synthèse permettant d'accéder aux dérivés divalents de lanthanides portant des ligands de type Cp, à savoir l'oxydation directe du lanthanide (0) par le ligand protoné,<sup>27,28,30</sup> la transmétallation redox accompagnée d'un échange de ligands,<sup>32</sup> la métathèse de sels<sup>31,33</sup> ou encore la réduction de précurseurs trivalents<sup>29</sup> (Schéma I-1). Parmi ces méthodes, seules les deux dernières restent couramment utilisées de nos jours.



**Schéma I-1.** Voies d'accès aux complexes de lanthanides (II).

Ces voies de synthèse ont permis d'accéder à de nombreux complexes divalents d'euprium, de samarium et d'ytterbium, dont la réactivité continue de fasciner expérimentateurs et théoriciens. Parmi ces complexes, le decaméthylsamarocène ( $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{S})_n$ ), décrit par Evans, et le decaméthylytterbocène ( $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{S})_n$ ), décrit par Andersen, occupent une place de choix.

Néanmoins, il faudra attendre les travaux d'Evans et Bochkarev, à la fin des années 90, pour voir apparaître les premiers complexes divalents de lanthanides « non classiques » (cf. I-2). Bien que ces complexes ne soient pas organométalliques, le seul fait qu'ils soient stables sous forme moléculaire vient contredire l'idée reçue selon laquelle le degré d'oxydation II n'est accessible que pour l'euprium, le samarium et l'ytterbium.

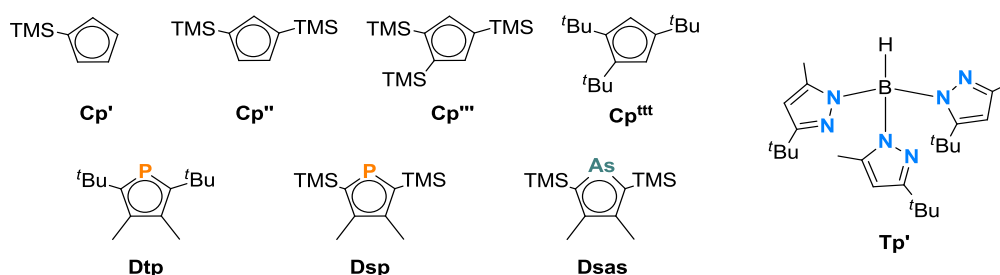
<sup>31</sup> Synthèse de  $\text{YbCp}^*_2(\text{THF})$  et  $\text{EuCp}^*_2(\text{THF})$  par métathèse de sels : Tilley, T. D.; Andersen, R. A.; Spencer, B.; Ruben, H.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999-3003.

<sup>32</sup> Synthèse de  $\text{YbCp}_2$  par transmétallation : Deacon, G. B.; Koplick, A. J.; Tuong, T. D. *Polyhedron* **1982**, *1*, 423-424.

<sup>33</sup> Synthèse de  $\text{SmCp}^*_2(\text{THF})_2$  par métathèse de sels : Evans, W. J.; Grate, J. W.; Choi, H. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 941-946.

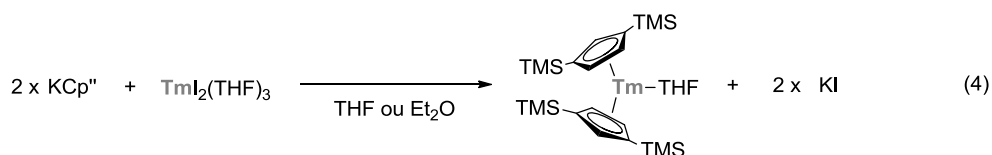
I-2. c) Développements Récents<sup>34</sup>

Les complexes divalents de lanthanides « non classiques » sont difficiles à synthétiser et à manipuler. Cette difficulté est en relation avec les potentiels redox très négatifs des couples  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$  mis en jeu (cf. Tableau I-1). Afin de contourner cela, de nouveaux ligands ont été développés ces dix dernières années (Schéma I-2).



**Schéma I-2.** Ligands utilisés pour la synthèse de complexes divalents « non classiques ».

Le premier complexe organométallique de thulium (II) a été reporté par le groupe d'Evans en 2002 (Eq. (4)).<sup>35</sup> L'utilisation d'un ligand encombré, le  $\text{Cp}''$  (Schéma I-2), permet aux auteurs d'isoler et de caractériser cette espèce très réactive.



Cependant, l'encombrement stérique des ligands n'est pas suffisant pour stabiliser le degré d'oxydation II du thulium puisque ce complexe se décompose à température ambiante.

Parallèlement à ces travaux, Nief propose l'utilisation de ligands phospholyles (Dtp et Dsp, Schéma I-2) et arsoyles (Dsas, Schéma I-2), moins donneurs que les dérivés du Cp, pour la synthèse de complexes divalents de thulium.<sup>36</sup> Les complexes qu'il obtient se décomposent lentement en solution à température ambiante, ce qui constitue un réel progrès par rapport aux résultats d'Evans. Par ailleurs, les auteurs montrent que l'utilisation des ligands  $\text{Cp}'''$  et  $\text{Cp}'''$  (Schéma I-2), plus encombrés que le  $\text{Cp}''$ , permet la formation de complexes de thulium (II) stables en solution.<sup>37</sup>

<sup>34</sup> (a) Izod, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 743. (b) Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4962-4964.

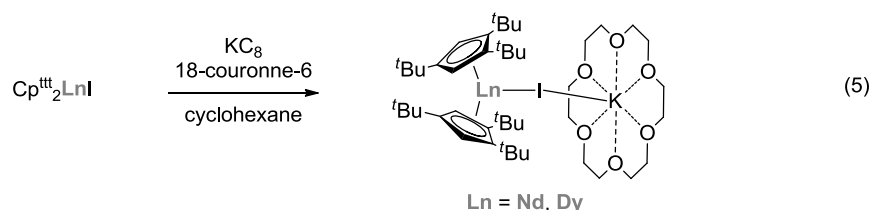
<sup>35</sup> Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 359-361.

<sup>36</sup> (a) Nief, F.; Turcitu, D.; Ricard, L. *Chem. Commun.* **2002**, 1646-1647. (b) Nief, F.; de Borms, B. T.; Ricard, L.; Carmichael, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 637-643.

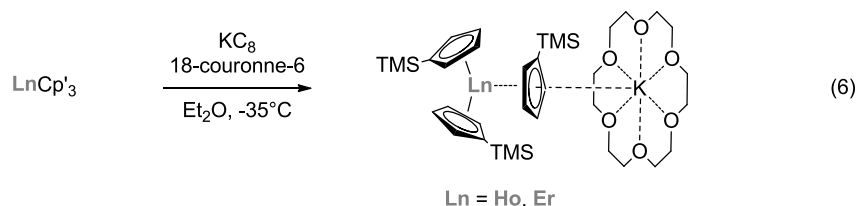
<sup>37</sup> Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L. *Chem. Commun.* **2006**, 426-428.

Enfin, l'utilisation de ligands scorpionates a été proposée par Takats et s'est révélée prometteuse pour la stabilisation de complexes divalents de thulium (Tp', Schéma I-2).<sup>38</sup>

Toutes les synthèses mentionnées ici s'effectuent par métathèse de sels. A ce jour, elles n'ont permis d'accéder qu'à des complexes divalents de thulium, les précurseurs de dysprosium ( $\text{DyI}_2$ ) et de néodyme ( $\text{NdI}_2$ ) étant instables dans les conditions de la réaction (solvants polaires). La synthèse de complexes divalents de néodyme<sup>39</sup> et de dysprosium<sup>40</sup> passe par la réduction des précurseurs trivalents (Eq. (5)). Les complexes ainsi obtenus sont des complexes de type ate et sont extrêmement réactifs.



Très récemment, cette méthode a même permis à Evans d'isoler les premiers complexes divalents d'holmium et d'erbium (Eq. (6)).<sup>41</sup>



### I-3. Réactivité des Complexes Divalents de Lanthanides

Les complexes divalents de lanthanides sont de très bons réducteurs monoélectroniques et sont fortement acides au sens de Lewis. Une telle combinaison est relativement rare et leur confère des propriétés remarquables. En 1988, Evans met en évidence la formation d'un complexe bimétallique ponté par un fragment  $\text{N}_2$  activé à partir du complexe  $\text{SmCp}_2^*$  et de

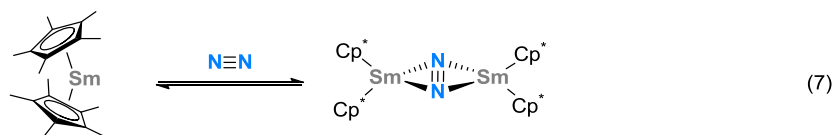
<sup>38</sup> Cheng, J.; Takats, J.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1544-1545.

<sup>39</sup> Jaroschik, F.; Momin, A.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1117-1121.

<sup>40</sup> Jaroschik, F.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Ricard, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 1123-1125.

<sup>41</sup> MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420-8423.

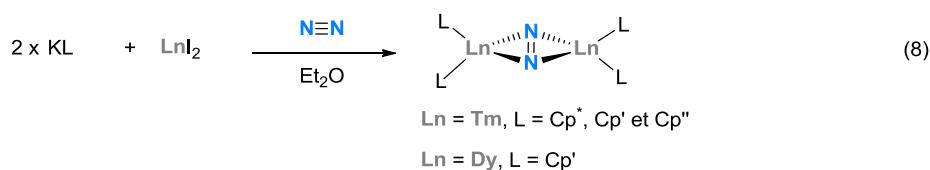
diazote (Eq. (7)).<sup>42</sup> Cependant, la courte distance N-N ainsi que la réversibilité de la réaction indiquent que le diazote n'a pas été réduit par le samarium (II).



Ces travaux ont ouvert de nouvelles perspectives en termes de réactivité de ces systèmes vis-à-vis de molécules réputées « inertes ». Dans cet objectif, différentes approches ont été développées afin d'accroître la réactivité des complexes divalents de lanthanides.

- Réduction par des complexes divalents de lanthanides « non classiques »

Une première approche consiste à remplacer le samarium par un lanthanide plus réducteur. Pour cela, les lanthanides divalents « non classiques » apparaissent naturellement comme de bons candidats. Néanmoins, il existe peu de complexes de ces éléments et l'étude de leur réactivité n'en est qu'à ses débuts. Notons tout de même que les complexes divalents de thulium isolés se sont, pour la plupart, montrés inertes vis-à-vis du diazote. Cela s'explique par le choix des ligands qui, en stabilisant le degré d'oxydation II, rendent le métal peu réactif pour l'activation de N<sub>2</sub>. En revanche, la génération *in situ* du complexe divalent par métathèse de sels sous atmosphère de diazote a donné de meilleurs résultats. Citons comme exemple les travaux d'Evans qui ont conduit à la synthèse de complexes bimétalliques [Ln<sup>III</sup>-(μ-N<sub>2</sub><sup>2-</sup>)-Ln<sup>III</sup>] de thulium,<sup>43</sup> de dysprosium<sup>35</sup> (Eq. (8)) ou encore de néodyme.<sup>44</sup>



- Réduction par des systèmes de type « LnI<sub>3</sub>/K »

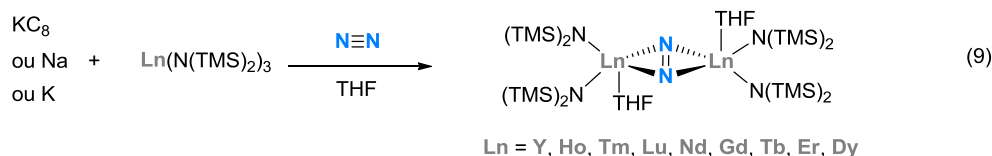
Une alternative à cette première approche consiste à réduire le précurseur trivalent directement en présence de diazote ou de tout autre substrat d'intérêt. Cette méthode permet

<sup>42</sup> Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877-6879.

<sup>43</sup> Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7927-7928.

<sup>44</sup> Evans, W. J.; Zucchi, G.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10-11.

d'éviter les complications expérimentales liées à l'instabilité des complexes de lanthanides (II) et offre de nouvelles perspectives, parmi lesquelles l'utilisation de lanthanides « non réductibles » tels que le gadolinium, le terbium, l'holmium, l'erbium, le lutétium ou encore l'yttrium (Eq. (9)).<sup>45,46</sup>



Cette approche s'est même avérée efficace dans le cas du scandium.<sup>47</sup> Le mécanisme mis en jeu au cours de ces transformations n'est pas encore élucidé, en particulier la question de la formation d'un intermédiaire divalent reste sans réponse à l'heure actuelle.

#### - Réduction induite par l'encombrement stérique

Parallèlement à ces travaux, une approche alternative a été développée par le groupe d'Evans. Cette approche est contre-intuitive puisqu'elle repose sur l'utilisation de complexes trivalents pour la réduction de substrats insaturés. L'activation du monoxyde de carbone par le complexe  $\text{SmCp}^*_3$  en est le premier exemple.<sup>48</sup> Evans interprète cette réactivité comme résultante d'une activation stérique du centre métallique due à l'encombrement des ligands, en accord avec l'allongement des distances Sm-C observé dans la structure cristallographique de  $\text{SmCp}^*_3$ . Autrement dit, les ligands  $\text{Cp}^*$  sont trop volumineux pour tenir à trois dans la sphère de coordination du samarium (III) et le complexe  $\text{SmCp}^*_3$  peut être vu comme un complexe de samarium (II) de type  $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cp}^*_2(\text{Cp}^*)^\bullet$ . Les complexes analogues de lanthane, de cérium, de praséodyme ainsi que de néodyme ont pu être synthétisés depuis.<sup>49</sup> Ils ont tous montré une réactivité réductrice analogue à celle du complexe  $\text{SmCp}^*_2$ .

<sup>45</sup> Réduction par  $\text{LnL}_3/\text{K}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho, Lu, Y, Tm}$  et  $\text{L} = \text{N}(\text{TMS})_2$ ) : Evans, W. J.; Lee, D. S.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 454-455.

<sup>46</sup> Réduction par  $\text{LnL}_3/\text{K}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Tb, Er, Gd, Dy}$  et  $\text{L} = \text{N}(\text{TMS})_2$ ) : W Evans, W. J.; Lee, D. S.; Rego, D. B.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Moore, E. K.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574-14582

<sup>47</sup> Demir, S.; Lorenz, S. E.; Fang, M.; Furche, F.; Meyer, G.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11151-11158.

<sup>48</sup> (a) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12635-12636. (b) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273-9282.

<sup>49</sup> (a) Evans, W. J.; Davis, B. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119-2136. (b) Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Champagne, T. M.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Fujimoto, C. H.; Clark, R. D.; Johnston, M. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 3916-3931.



## II- Mise en Place du Modèle Théorique

Le travail présenté dans ce chapitre se compose de trois études théoriques conduites indépendamment et encadrées par François Nief. Les deux premières ont été réalisées en collaboration avec Laurent Maron (LPCNO, INSA, Toulouse) tandis que la dernière est le fruit d'une collaboration avec Carine Clavaguéra (DCMR, Ecole Polytechnique, Palaiseau).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la réactivité d'un complexe de samarium divalent,  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ , vis-à-vis du dioxyde de carbone. Cette étude s'inscrit dans une optique de rationalisation de la sélectivité observée expérimentalement.

Dans un second temps, nous avons examiné la réactivité de complexes divalents de samarium et de thulium vis-à-vis de la pyridine. L'objectif de cette étude est l'apport de nouveaux éléments de compréhension concernant les liens existant entre propriétés électroniques des ligands et potentiel redox du complexe résultant.

Enfin, nous nous sommes penchés sur la question de l'interaction métal-ligand dans deux complexes organométalliques de samarium (II). Les résultats obtenus au cours de cette étude complètent et éclairent les résultats théoriques et expérimentaux de la seconde étude.

### II-1. Traitement des Lanthanides

Les lanthanides sont des éléments lourds, pour lesquels les effets relativistes doivent être pris en compte. Afin de limiter les temps de calcul, ils sont généralement traités à l'aide de pseudopotentiels quasi-relativistes (*cf.* Chapitre 1. III). Les électrons  $4f$  étant internes, ils ne participent que très peu à la formation des liaisons. Cette différence par rapport aux métaux de transition offre de nouvelles possibilités quant à la construction des pseudopotentiels. Les pseudopotentiels de Stuttgart-Dresden<sup>50</sup> se divisent ainsi en deux catégories : les pseudopotentiels « petit cœur » qui traitent explicitement tous les électrons situés dans des orbitales de nombre quantique principal supérieur ou égal à 4 et les pseudopotentiels « grand cœur » qui intègrent les électrons  $4f$  dans le cœur. Ces derniers pseudopotentiels sont donc adaptés à un degré d'oxydation particulier et ne permettent pas d'étudier des transformations mettant en jeu des processus redox.

---

<sup>50</sup> *cf.* références au Chapitre 1. II-4.

De plus, la plupart des lanthanides possèdent des électrons  $4f$  non appariés qui nécessitent, en théorie, l'utilisation de méthodes multi-déterminantales. Cependant, étant donné la taille des complexes de lanthanides, ces méthodes ne permettent pas, à l'heure actuelle, d'en étudier la réactivité. Pour cette raison, nous avons opté pour l'utilisation de la DFT. Bien que mono-déterminantale par nature, cette méthode donne pourtant de bons résultats pour de nombreux systèmes organolanthanidiques.<sup>51</sup> En particulier, les travaux de Maron et Eisenstein ont permis de valider l'utilisation de la DFT couplée aux pseudopotentiels « grand cœur » pour l'étude de la réactivité de complexes trivalents de lanthanides.<sup>52</sup>

Toutefois, nos travaux impliquent des complexes divalents de lanthanides, dont la structure électronique diffère de celle des complexes trivalents. Nous nous sommes donc attachés à vérifier la validité de la DFT par des calculs d'énergie réalisés au niveau CASSCF sur certaines géométries optimisées en DFT.

## II-2. Choix du Système Fonctionnelle / Bases

Les calculs présentés dans ce chapitre impliquent deux lanthanides : le samarium et le thulium. A l'état divalent, la configuration électronique de ces éléments est  $[Xe] 4f^6 6s^0$  et  $[Xe] 4f^{13} 6s^0$ , respectivement.

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la fonctionnelle B3PW91.<sup>53</sup> Le système de bases qui a été retenu est le suivant : les pseudopotentiels quasi-relativistes de Stuttgart SDD et leurs bases associées sur les atomes de samarium et de thulium,<sup>54</sup> le pseudopotentiel quasi-relativiste de Stuttgart SDD et sa base double zêta associée augmentée d'une fonction de polarisation de type  $d$  ( $\zeta = 0,340$ )<sup>55</sup> sur les atomes de phosphore<sup>56</sup> et la base 6-31G(d,p) sur

---

<sup>51</sup> Hunt, P. *Dalton Trans.* **2007**, 1743-1754.

<sup>52</sup> Eisenstein, O.; Maron, L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 190-197.

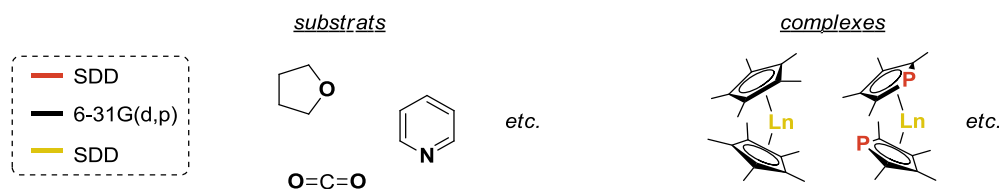
<sup>53</sup> cf. références au Chapitre 1. II-4.

<sup>54</sup> SDD Petit Cœur : 28 électrons de cœur ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) ; SDD Grand Cœur : 52 électrons de cœur pour le  $\text{Sm}^{\text{II}}$ , 51 électrons de cœur pour le  $\text{Sm}^{\text{III}}$ , 59 électrons de cœur pour le  $\text{Tm}^{\text{II}}$ , 58 électrons de cœur pour le  $\text{Tm}^{\text{III}}$  (Petit Cœur +  $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n$ ).

<sup>55</sup> Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 237-240. (1) Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 224, 603.


<sup>56</sup> SDD : 10 électrons de cœur + 5 électrons de valence ( $3s^2 3p^3$ ).

les autres atomes (Schéma II-1).<sup>57</sup> Lorsque le lanthanide a été décrit par un pseudopotentiel « grand cœur », la base associée a été augmentée d'une fonction de polarisation de type  $f$  ( $\zeta = 1,0$ ). Maron et Eisenstein ont montré que cette combinaison fonctionnelle / bases permettait de reproduire correctement et à moindre coût les paramètres structuraux de complexes amidures de lanthanides (III).<sup>58</sup>



**Schéma II-1.** Système de bases et pseudopotentiels utilisé au cours de ces études.

Afin de s'assurer de la validité notre approche, les paramètres géométriques obtenus pour deux complexes modèles de samarium (II),  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ , ont été comparés aux données cristallographiques disponibles.<sup>33,59</sup> Les calculs ont été réalisés avec un pseudopotentiel « petit cœur » (**0-PC** et **I-PC**, respectivement) et « grand cœur » (**0-GC** et **I-GC**, respectivement). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-1 (Cnt = centroïde).



Distances (Å) et Angles (°)	Exp.	0-PC	0-GC	Exp.	I-PC	I-GC
Cnt (1)-Sm	2,524	2,492	2,574	2,601	2,577	2,667
Cnt (2)-Sm	2,529	2,492	2,575	2,591	2,575	2,664
Sm-O(1)	-	-	-	2,635	2,753	2,769
Sm-O(2)	-	-	-	2,620	2,736	2,768
Sm-C(moyenne)	2,793	2,771	2,846	2,86(3)	2,847	2,926
Cnt(1)-Sm-Cnt(2)	140,1	152,1	156,8	136,6	137,2	137,5
O(1)-Sm-O(2)	-	-	-	82,7(4)	76,3	78,0

**Tableau II-1.** Paramètres géométriques mesurés et calculés pour  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ .

<sup>57</sup> cf. références au Chapitre 1. III.

<sup>58</sup> Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140-7143.

<sup>59</sup> (a) Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270-4272. (b) Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1986**, *5*, 1285-1291.

Dans l'ensemble, les géométries optimisées sont proches entre elles et proches des données expérimentales. Les longueurs de liaison calculées en petit cœur sont toujours plus courtes que celles calculées en grand cœur. Cette tendance est identique à celle observée par Maron et Eisenstein.<sup>58</sup> La déviation maximale sur les distances Cnt-Sm est de 0,03 Å en petit cœur (sur **0-PC**) et 0,07 Å en grand cœur (sur **I-GC**). Les distances Sm-O calculées pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  s'écartent davantage des valeurs à l'état solide mais restent acceptables. Une différence significative est trouvée au niveau de l'angle Cnt-Sm-Cnt (152,1-156,8° vs 140,1° expérimentalement). Néanmoins, la structure cristallographique du complexe  $\text{SmCp}^*_2$  montre une interaction entre le samarium et un méthyle d'une seconde unité (Sm-C = 3,19(1) Å) qui peut être à l'origine de la fermeture de l'angle Cnt-Sm-Cnt à l'état solide.<sup>60</sup>

### II-3. Validité de la DFT

La présence d'orbitales  $4f$  (Figure II-1) incomplètes et quasi-dégénérées dans nos systèmes rend l'utilisation de la DFT discutable. En toute rigueur, il faudrait traiter ces systèmes par des méthodes multi-déterminantes qui autoriseraient les électrons de valence à se répartir sur les différentes orbitales de valence. Cependant, la taille des systèmes étudiés ne permet pas l'emploi de ces méthodes post Hartree-Fock pour l'optimisation des géométries et le calcul des grandeurs thermodynamiques. Nous nous sommes donc tournés vers la DFT. Nous venons de discuter de la capacité de cette méthode à reproduire des paramètres structuraux. Il nous reste maintenant à vérifier sa capacité à évaluer les propriétés électroniques de l'état fondamental. Pour cela, des calculs CASSCF (*cf.* Chapitre 1. I-8) ont été réalisés sur les complexes initiaux de samarium ( $\text{SmCp}^*_2$ ,  $[\text{Xe}] 4f^6 6s^0$ ) et de thulium ( $\text{TmCp}^*_2$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^0$ ) avec le même système de bases et le même programme (Gaussian 03) que les calculs DFT (pseudopotentiel « petit cœur » sur les atomes de lanthanide).








							
$m_l$	0	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 3$
orbitale $f$	$f_z^3$	$f_{xz}^2$	$f_{yz}^2$	$f_{xyz}$	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$

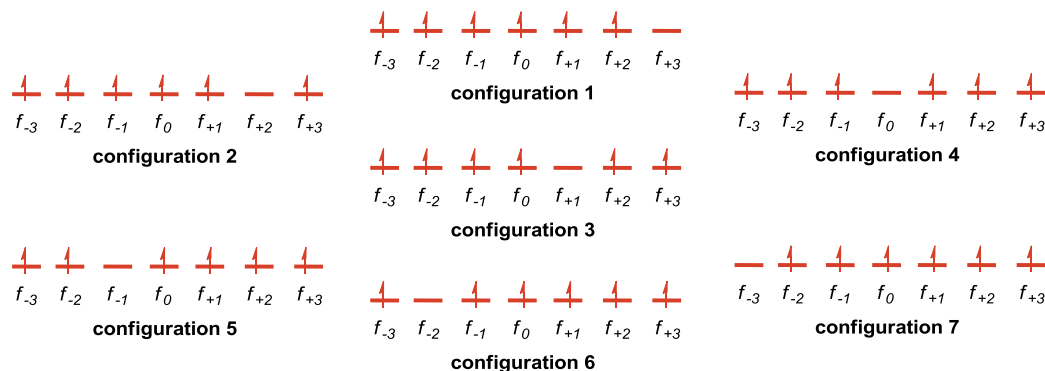
Figure II-1. Orbitales  $f$ .<sup>61</sup>

<sup>60</sup> Schultz, M.; Burns, C. J.; Schwartz, D. J.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2000**, 19, 781-789.

<sup>61</sup> [http://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide/Ln\\_Chemistry\\_folder/](http://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide/Ln_Chemistry_folder/)

### Etat fondamental du complexe $\text{SmCp}_2^*$

La fonction d'onde à l'état fondamental septuplet a été déterminée au niveau CASSCF [6,7] sur la géométrie optimisée en DFT. Dans ces conditions, sept configurations sont possibles :



Le poids de chaque configuration électronique dans la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de ce système est :

(4) 0,9990	(2) 0,0018	(6) 0,0018
(1) 0,0006	(7) 0,0006	(5) -0,0014
(3) -0,0014		

Ces résultats confirment que l'approximation de la description de ce système par un seul déterminant est correcte.

### Etat fondamental du complexe $\text{TmCp}_2^*$

De même, la fonction d'onde à l'état fondamental doublet a été déterminée au niveau CASSCF [13,7] pour le complexe de thulium. Sept configurations sont à nouveau possibles. Le poids de chacune de ces configurations est :

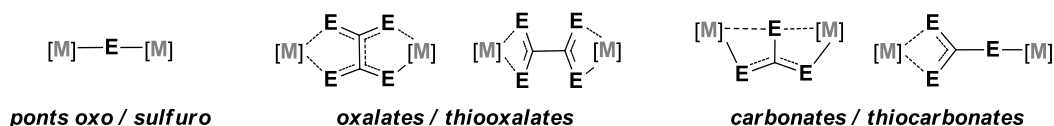
(4) 0,9997	(3) 0,0003	(5) 0,0003
(2) -0,0002	(6) -0,0002	(1) 0,0002
(7) 0,0002		

Ces résultats confirment que la description de ce système par un seul déterminant est correcte. En conclusion, l'utilisation de la DFT est validée pour les complexes de samarium et de thulium. Nous supposons donc que tous les complexes considérés dans ce chapitre sont correctement décrits par un seul déterminant.

### III- Réactivité du Samarium (II) vis-à-vis du Dioxyde de Carbone

L'intérêt suscité par la réactivité des complexes d'éléments *f* de basse valence vis-à-vis des hétéroallènes  $E=C=E'$  ( $E, E' = S, O$ ) est né dans les années 80 avec la parution des travaux d'Andersen sur la réduction du disulfure de carbone,  $CS_2$ .<sup>66</sup> Les éléments *f* de basse valence étant à la fois acides de Lewis et fortement réducteurs, ils sont de fait d'excellents candidats pour l'activation de tels dérivés. Dans la quasi-totalité des travaux décrits dans la littérature, les auteurs se sont intéressés à la réactivité de complexes d'uranium (III) et de samarium (II), certainement guidés par le bon compromis que représentent ces deux métaux : ils sont suffisamment réducteurs pour réagir avec des hétéroallènes mais assez stables pour être manipulés aisément ( $E^\circ(U^{IV}/U^{III}) = -0.61 \text{ V vs NHE}$  ;  $E^\circ(Sm^{III}/Sm^{II}) = -1.55 \text{ V vs NHE}$ ).<sup>62</sup>

La réaction des complexes d'uranium (III) et de samarium (II) vis-à-vis d'hétéroallènes peut conduire à la formation de divers complexes bimétalliques, parmi lesquels se trouvent des complexes oxo ou sulfuro, des oxalates, des thiooxalates ou encore des carbonates et des thiocarbonates (Schéma III-1). La discrimination entre ces produits est gouvernée par la nature du métal, son environnement direct ainsi que la nature de l'hétéroallène. Néanmoins, l'influence de ces paramètres reste assez mal comprise et il est difficile aujourd'hui de prédire laquelle de ces espèces a le plus de chances de se former dans des conditions précises.



**Schéma III-1.** Produits de réduction des hétéroallènes  $E=C=E'$  ( $E, E' = S, O$ ) par des complexes de samarium (II) et d'uranium (III).

La compréhension de la sélectivité passe par la connaissance des processus élémentaires mis en jeu au cours de la transformation et c'est dans cette optique de rationalisation que nous avons choisi d'inscrire notre étude théorique. Ce travail comprend plusieurs volets :

- une étude de la réactivité d'un complexe d'uranium (III) vis-à-vis du  $CO_2$ ,<sup>63</sup>
- une étude de la réactivité d'un complexe d'uranium (III) vis-à-vis de  $CS_2$  et  $COS$ ,<sup>64</sup>
- une étude de la réactivité d'un complexe de samarium (II) vis-à-vis de  $CO_2$  et  $COS$ .<sup>65</sup>

<sup>62</sup> Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **2008**, 88<sup>ème</sup> édition.

<sup>63</sup> Castro, L.; Lam, O. P.; Bart, S. C.; Meyer, K.; Maron, L. *Organometallics* **2010**, 29, 5504-5510.

<sup>64</sup> Castro, L.; Maron, L. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6610-6615.

### III-1. a) Réactivité des Complexes d'Uranium (III)

$$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cp} \\ \diagdown \end{array} \text{Zr} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Cp} \\ \diagup \end{array} \text{R} \xrightarrow[\text{solvent}]{\text{CS}_2} \text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cp} \\ \diagdown \end{array} \text{Zr} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Cp} \\ \diagup \end{array} \text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{L} \quad (10)$$

$$\text{R} = \text{SiMe}_3 \quad \mathbf{1a}$$

$$\text{R} = \text{Me} \quad \mathbf{1b}$$

$$\text{L} = \text{SiMe}_3\text{C}_5\text{H}_4 \quad \mathbf{2a}$$

$$\text{L} = \text{MeC}_4\text{H}_5 \quad \mathbf{2b}$$

- 152 -

Le complexe **2b** présente un motif CS<sub>2</sub> fortement dissymétrique dans lequel la liaison C-S située du côté  $\eta^2$  est bien plus courte (1,464 Å dans **2b** vs 1,559 Å dans CS<sub>2</sub> libre) que celle située du côté  $\eta^1$  (1,831 Å dans **2b** vs 1,809-1,833 Å mesuré dans une série de  $\alpha,\omega$ -alcanedithiols).<sup>70</sup> Cela conduit les auteurs à postuler une structure de Lewis présentant une liaison simple du côté  $\eta^1$  et une liaison double du côté  $\eta^2$  et correspondant à la réduction biélectronique du fragment CS<sub>2</sub> par les deux atomes d'uranium (III) (Schéma III-3, partie gauche). Dans le complexe résultant, le motif pontant est donc lié à deux uraniums (IV) par le carbone central et par le soufre coordonné en  $\eta^1$ . La situation est différente dans le cas des métaux de transition présentés ci-dessus. En effet, ces derniers ne sont pas aussi réducteurs que l'uranium (III) et forment, par conséquent, de simples complexes de coordination dans lesquels le CS<sub>2</sub> se trouve complexé en  $\eta^2$ . Ces complexes présentent généralement une liaison C-S plus courte du côté libre que du côté  $\eta^2$ . L'activation de la liaison coordonnée s'explique, dans le cadre du modèle Dewar-Chatt-Duncanson, par deux interactions : d'une part, la donation  $\sigma$  du ligand vers le métal diminue la densité électronique dans l'orbitale liante  $\pi_{C=S}$  ; d'autre part, la rétrodonation  $\pi$  du métal vers le ligand peuple l'orbitale antiliante  $\pi^*_{C=S}$ . Ces interactions contribuent à affaiblir la liaison, qui présente alors une longueur intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double (Schéma III-3, partie droite).

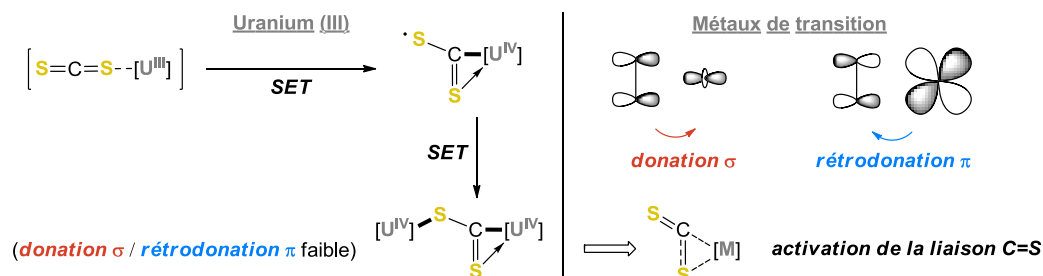
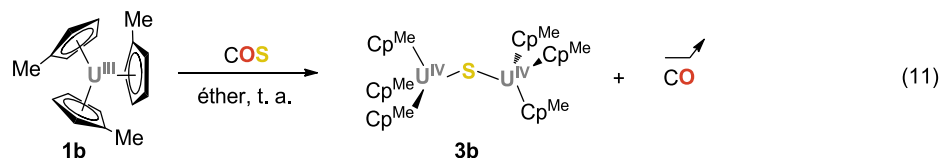


Schéma III-3. Structures de Lewis proposées pour l'activation de CS<sub>2</sub>.

La même année, Andersen décrit la réaction de **1b** avec COS et note la formation d'un nouveau complexe bimétallique ponté par un ligand sulfuro **3b** (Eq. (11)).<sup>71</sup>



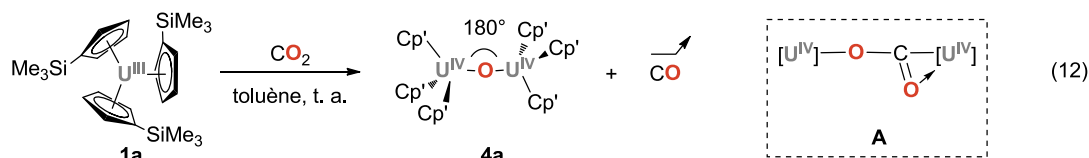
<sup>70</sup> Structures cristallographiques de la série de dithiols allant du 1,2-éthanedithiol au 1,9-nonanedithiol : Thalladi, V. R.; Boese, R.; Weiss, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1186-1190.

<sup>71</sup> Brennan, J. G.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1761-1765.



Cette réaction fait à nouveau intervenir une réduction biélectronique, chaque uranium donnant un électron à l'hétéroallène. Le complexe **3b** présente une structure cristallographique dans laquelle le soufre pontant n'est que légèrement coudé ( $\text{U-S-U} = 164^\circ$ ), ce que les auteurs expliquent par des interactions répulsives entre les ligands portés par les deux centres métalliques. Ils en déduisent que plus le rayon de l'atome central sera grand, plus cet angle se rapprochera de sa valeur théorique ( $92,1^\circ$  mesuré pour  $\text{H}_2\text{S}$ ) et prédisent, à l'inverse, une structure linéaire pour l'analogue oxygéné de ce complexe.

Quelques années plus tard, Ephritikhine examine la réactivité de l'uranium (III) vis-à-vis du dioxyde de carbone. Il décrit alors la formation d'un complexe oxo bimétallique (**4a**) à partir du précurseur **1a** (Eq. (12)).<sup>72</sup> La structure du complexe oxo est effectivement linéaire ( $\text{U-O-U} = 180^\circ$ ), confirmant l'hypothèse formulée par Andersen. Par ailleurs, les auteurs s'appuient sur la structure du complexe obtenu avec  $\text{CS}_2$  pour postuler un mécanisme passant par un intermédiaire bimétallique présentant un motif  $\text{CO}_2^{2-}$  pontant (**A**).

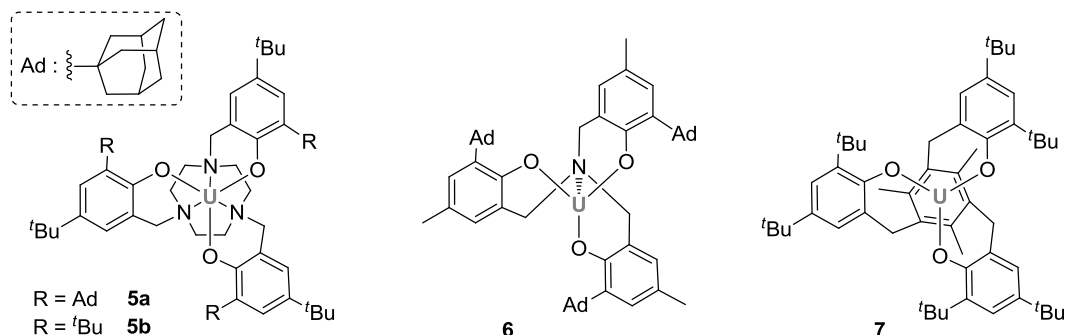


Ces trois exemples sont intéressants car ils mettent en évidence une différence de réactivité remarquable entre trois dérivés pourtant isostructuraux et isoélectroniques. A ce stade, la seule hypothèse raisonnable permettant de rationaliser ces observations repose sur la nature du groupe partant qui conduit à la formation des complexes bimétalliques oxo ou sulfuro. Dans le cas du dioxyde de carbone, la formation du complexe oxo génère du monoxyde de carbone, tandis que la formation du complexe sulfuro à partir de son analogue soufré  $\text{CS}_2$  générerait du monosulfure de carbone. Or, d'un point de vue énergétique, la formation de  $\text{CO}$  ( $D^0_{\text{CO}} = 255,8 \text{ kcal/mol}$ ) est bien plus favorable que la formation de  $\text{CS}$  ( $D^0_{\text{CS}} = 169,5 \text{ kcal/mol}$ ),<sup>73</sup> suggérant un contrôle thermodynamique de la réaction. En ce qui concerne  $\text{COS}$ , le seul produit observé est le complexe sulfuro, c'est-à-dire celui passant par la libération de  $\text{CO}$  et non de  $\text{CS}$ , ce qui serait en accord avec cette conclusion.

<sup>72</sup> Berthet, J.-C.; Le Maréchal, J.-F.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 335-341.

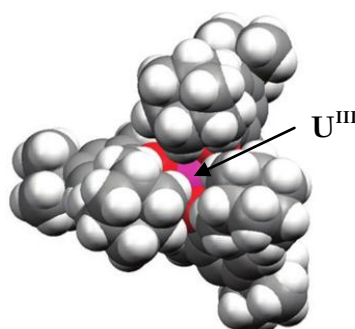
<sup>73</sup> Les énergies de dissociation de  $\text{CO}$  et  $\text{CS}$  sont prises de : Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.

Plus récemment, Meyer a publié une série d'articles dans lesquels il décrit la réactivité de complexes d'uranium (III) encombrés (**5a**, **5b**, **6** et **7**, Schéma III-4) vis-à-vis du dioxyde de carbone.<sup>74,75,76</sup> Pour cela, il emploie des ligands multidentates portant trois bras phénolates.



**Schéma III-4.** Structure des complexes **5a**, **5b**, **6** et **7**.

Dans chacun de ces complexes, le métal se situe à l'intérieur d'une cavité formée par le ligand et dont l'accès est restreint par les substituants situés sur les bras phénolates. Une vue de dessus du complexe le plus encombré (**5a**) est donnée sur la Figure III-1 et permet d'illustrer l'encombrement stérique engendré par ce type de ligands.<sup>74</sup>



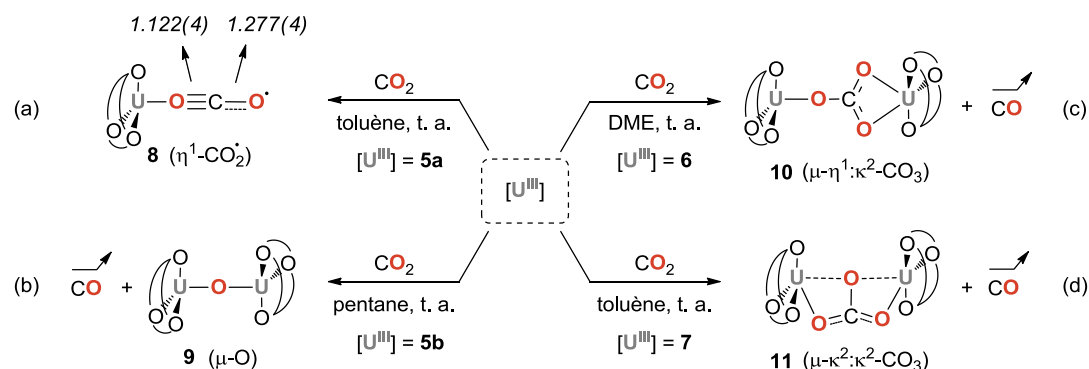
**Figure III-1.** Vue de dessus du complexe **5a** (rose : uranium ; rouge : oxygène).

Les précurseurs **5a** à **7** réagissent différemment en présence de CO<sub>2</sub> (Schéma III-5) : le complexe **5a** conduit à la formation de l'adduit **8** dans lequel le CO<sub>2</sub> est linéaire mais a été réduit par l'uranium (III)<sup>74</sup> ; le complexe **5b** conduit à la formation du complexe oxo bimétallique **9**<sup>75</sup> ; les complexes **6** et **7** conduisent à la formation des complexes carbonates bimétalliques **10** et **11** dans lesquels le fragment CO<sub>2</sub> est coordonné soit en  $\eta^1, \kappa^2$ , soit en  $\kappa^2, \kappa^2$ .<sup>76</sup>

<sup>74</sup> Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2004**, 305, 1757-1759.

<sup>75</sup> Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11242-11243.

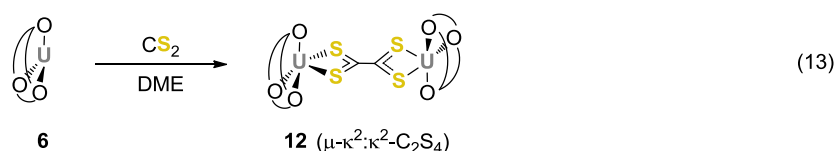
<sup>76</sup> Lam, O. P.; Bart, S. C.; Kameo, H.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3137-3139.



**Schéma III-5.** Produits obtenus lors de la réduction de  $\text{CO}_2$  par les complexes **5a**, **5b**, **6** et **7**.

Ces résultats mettent en évidence une relation étroite entre les propriétés stériques des ligands et le produit obtenu. Le ligand ( $^{\text{Ad}}\text{ArO}$ )<sub>3</sub>tacn, présent dans le complexe **5a**, est le plus encombré. La présence des adamantanes sur les phénolates empêche l'approche d'un second uranium et conduit à la formation d'un adduit dans lequel le métal a cédé un électron au  $\text{CO}_2$  [ $\text{U}^{\text{IV}}\text{-(}\eta^1\text{-OCO}^\bullet\text{)}$ ]. Le ligand ( $^{\text{tBu}}\text{ArO}$ )<sub>3</sub>tacn, présent dans le complexe **5b**, est porteur de groupements *tertio*-butyles plus petits qui permettent la formation d'un complexe oxo bimétallique. Les ligands présents dans les complexes **6** et **7** se distinguent des deux premiers par leur flexibilité. En effet, ces ligands ne sont plus que tetradentes puisque le cycle triazacyclononane a été remplacé, respectivement, par un azote et un mésityle. Par conséquent, ils permettent la formation de complexes carbonates. Les auteurs montrent que le chemin réactionnel conduisant à ces derniers passe par un intermédiaire oxo bimétallique.

Par ailleurs, les auteurs ont pu montrer que la réaction du complexe **6** avec  $\text{CS}_2$  conduit à la formation d'un complexe thiooxalate adoptant une conformation inhabituelle (**12**) (Eq. (13)).<sup>77</sup> L'originalité de cette conformation vient de la non planéité du fragment  $\text{C}_2\text{S}_4$  et peut s'expliquer par les fortes contraintes stériques imposées par les ligands.

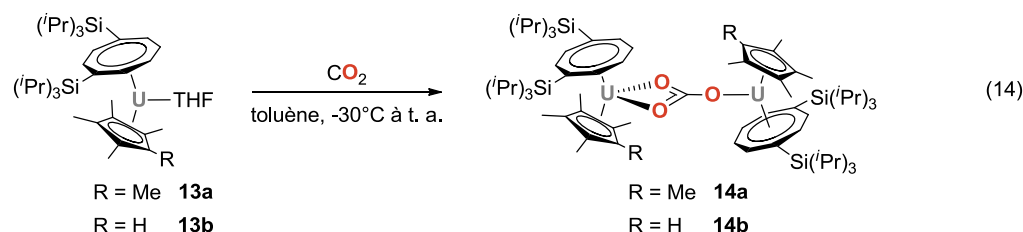


Enfin, Cloke a décrit dernièrement la formation de complexes carbonates à partir des précurseurs **13a** et **13b** (Eq. (14)).<sup>78</sup> Ces complexes ne sont coordonnés que par deux ligands

<sup>77</sup> Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5965-5968.

<sup>78</sup> Summerscales, O. T.; Frey, A. S. P.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. *Chem. Commun.* **2009**, 198-200.

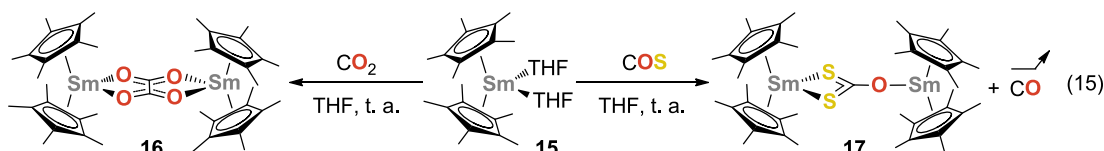
(un cycle cyclooctatriényle et un cycle cyclopentadiényle) et sont de ce fait moins encombrés que les complexes **1a** et **1b** décrits précédemment.



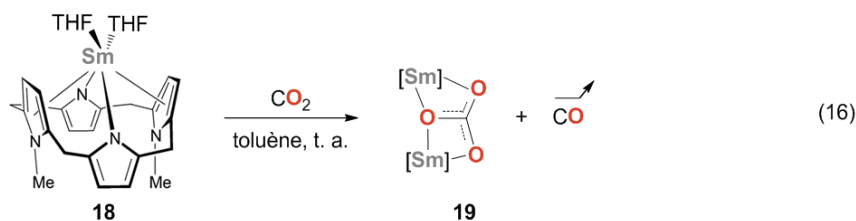
### III-1. b) Réactivité des Complexes de Samarium (II)

Parallèlement à ces travaux, plusieurs équipes décrivent une réactivité intéressante du samarium (II) vis-à-vis des hétéroallènes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  et  $\text{CS}_2$ . Bien que la littérature concernant la réactivité du samarium soit moins riche que pour l'uranium, elle contient tout de même quelques exemples originaux que nous allons détailler ici.

En 1998, Evans décrit la réduction de  $\text{CO}_2$  et  $\text{COS}$  par le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  (**15**) (Eq (15)).<sup>79</sup> Il constate la formation de deux produits différents : la réaction de **15** avec  $\text{CO}_2$  conduit à un complexe oxalate (**16**) tandis que sa réaction avec  $\text{COS}$  conduit à un thiocarbonate (**17**).



Gardiner montre un peu plus tard que l'utilisation d'un ligand plus encombré permet d'obtenir un complexe carbonate comme seul produit de réduction dans le cas du  $\text{CO}_2$  (Eq. (16)).<sup>80</sup> Le ligand qu'il utilise est un ligand porphyrinogène tétradente.<sup>81</sup>



<sup>79</sup> Evans, W. J.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 770-776.

<sup>80</sup> Davies, N. W.; Frey, A. S. P.; Gardiner, M. G.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2006**, 4853-4855.

<sup>81</sup> Wang, J.; Dick, A. K. J.; Gardiner, M. G.; Yates, B. F.; Peacock, E. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1992-1995.

Gardiner s'appuie sur une comparaison entre les structures cristallographiques des complexes trivalents  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{Me})(\text{THF})$  et  $(\text{Porph})\text{Sm}(\text{Me})$  (Schéma III-6) pour justifier de l'encombrement stérique supérieur de son ligand par rapport au  $\text{Cp}^*$ .<sup>82,83</sup>

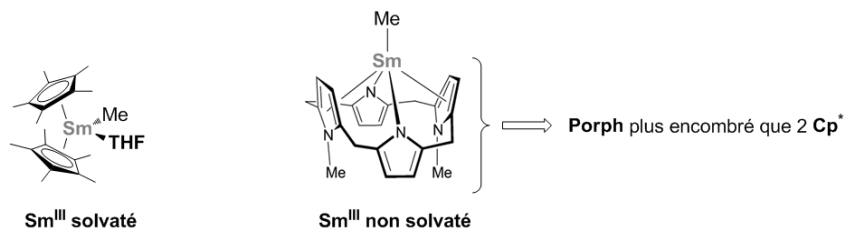


Schéma III-6. Complexes trivalents  $(\text{Porph})\text{Sm}(\text{Me})$  et  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{Me})(\text{THF})$ .

## III-2. Mécanisme Postulé

### III-2. a) Contexte Théorique

La réactivité des complexes d'uranium (III) vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  a récemment fait l'objet d'une étude théorique.<sup>63</sup> Sans entrer dans les détails de ce travail, il semble néanmoins judicieux d'en rappeler les principales conclusions. En effet, bien que le samarium et l'uranium soient différents à bien des égards, les résultats expérimentaux décrits ci-dessus indiquent tout de même que leur réactivité vis-à-vis des hétéroallènes présente de nombreuses similitudes.

L'étude en question s'intéresse à la réduction du  $\text{CO}_2$  par le complexe de Meyer portant un ligand  $((^t\text{BuArO})_3\text{mes})$  (**7**). Ce complexe conduit à la formation exclusive d'un complexe carbonate (Schéma III-5, Eq. (c)). Les auteurs ont considéré plusieurs chemins réactionnels, dont un passant par un intermédiaire oxo et un passant par un oxalate. Ce dernier mécanisme peut rapidement être exclu car l'oxalate se trouve être le complexe de plus basse énergie et ne peut donc pas être un intermédiaire dans la formation du carbonate observé expérimentalement ( $\Delta G_{\text{gaz}}^0 = -70,4$  kcal/mol pour l'oxalate *vs*  $\Delta G_{\text{gaz}}^0 = -54,9$  kcal/mol pour le carbonate).<sup>84</sup> Le mécanisme passant par l'intermédiaire oxo est en revanche tout à fait envisageable. Tout comme le mécanisme conduisant à l'oxalate, ce dernier fait intervenir une première étape de formation d'un intermédiaire bimétallique portant un  $\text{CO}_2$  doublement réduit pontant entre deux uraniums (IV), analogue aux complexes **2a** et **2b** isolés par

<sup>82</sup> Evans, W. J.; Chamberlain, L. R.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6423-6432.

<sup>83</sup> Wang, J.; Gardiner, M. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 815-818.

<sup>84</sup> Les  $\Delta G_{\text{gaz}}^0$  sont donnés par rapport aux réactifs calculés séparément.

Andersen. Ce complexe peut libérer un CO et former le complexe oxo correspondant, qui peut lui-même réagir avec un second  $\text{CO}_2$  pour conduire au carbonate. Le Schéma III-7 représente les profils réactionnels associés aux mécanismes oxo (en noir) et oxalate (en gris).

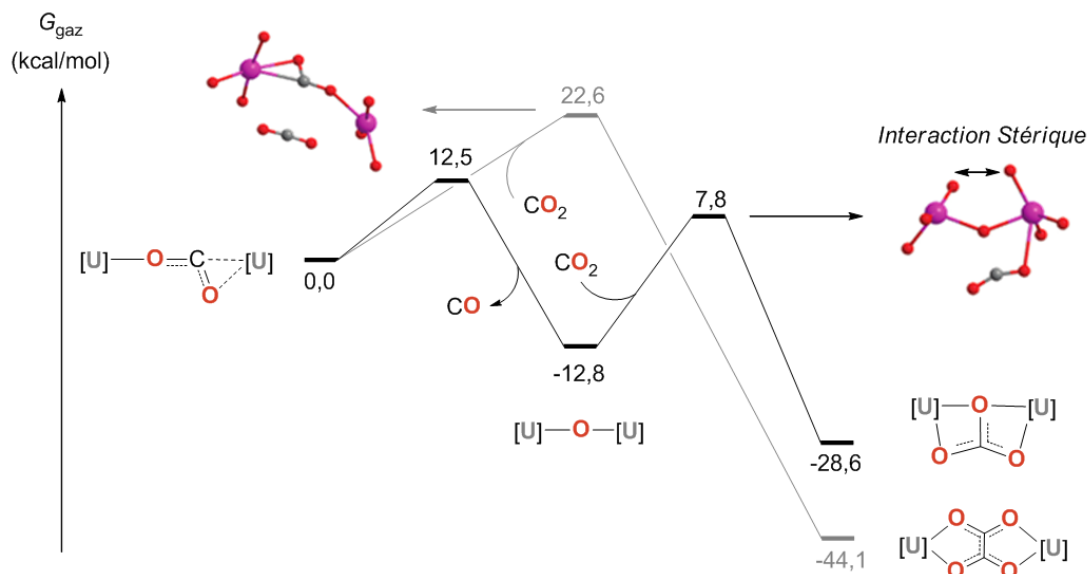


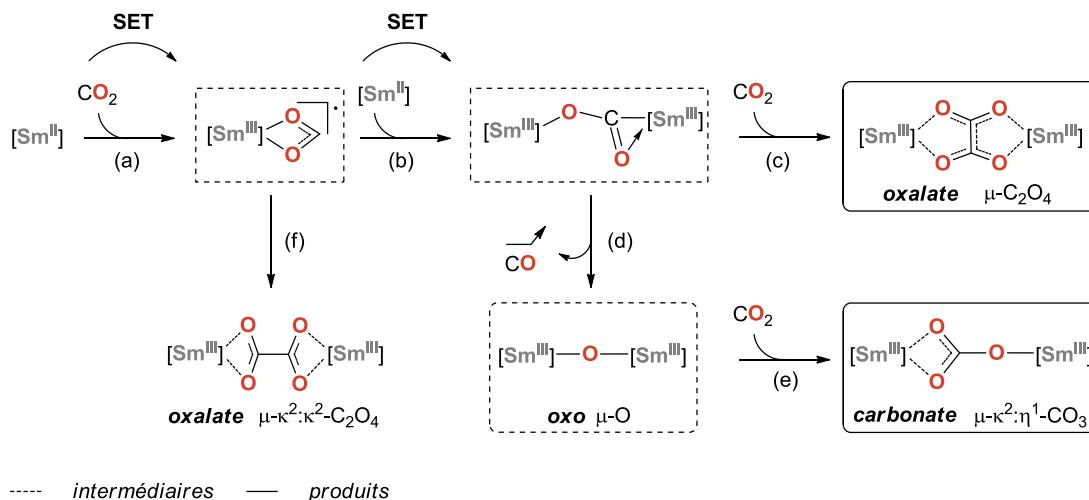
Schéma III-7. Profils énergétiques calculés pour la formation du carbonate et de l'oxalate.

Il apparaît naturellement que l'encombrement stérique des ligands va avoir une influence sur les énergies des différents états de transition et ainsi déterminer la sélectivité de la réaction. Dans le cas étudié ici, c'est la formation du carbonate qui est privilégiée, mais l'écart entre les deux chemins réactionnels est faible et laisse entrevoir la possibilité d'inverser la tendance en jouant sur la taille des ligands et/ou du métal.

### III-2. b) Chemins Réactionnels Envisagés

L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques précédents nous donne un aperçu général des mécanismes possibles lors de la réduction d'un hétéroallène par un complexe d'uranium (III) ou de samarium (II). Le Schéma III-8 récapitule les différents produits observés ainsi que les intermédiaires postulés pour  $M = \text{Sm}^{\text{II}}$  et  $\text{ECE}' = \text{CO}_2$ .

Quel que soit le produit final, le mécanisme associé à sa formation commence, *a priori*, par une première étape de réduction monoélectronique du fragment  $\text{CO}_2$  par le samarium (II) (étape (a)). Ce processus, noté SET sur le schéma (pour « single electron transfer »), conduit à un intermédiaire de structure générale  $\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{CO}_2^{\bullet-})$ , haut en énergie.



**Schéma III-8.** Chemins réactionnels possibles lors de la réduction du  $\text{CO}_2$  par du  $\text{Sm}^{\text{II}}$ .

L'intermédiaire  $\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{CO}_2^\bullet)$  peut évoluer de deux façons :

- ✓ il peut dimériser et conduire à la formation d'un **oxalate** (étape (f)) dans lequel le fragment  $\text{C}_2\text{O}_4$  formerait deux cycles à 4 chaînons par coordination aux centres métalliques (ce mode de coordination sera noté  $\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^2\text{-C}_2\text{O}_4$  par la suite),
- ✓ le fragment  $(\text{CO}_2^\bullet)$  peut être réduit par un second samarium (II) et conduire à la formation d'un intermédiaire bimétallique présentant un motif  $(\text{CO}_2^{2-})$  pontant entre deux samariums (III) (étape (b)), qui serait alors analogue aux complexes **2a** et **2b** isolés par Andersen et à l'intermédiaire **A** postulé par Ephritikhine.

A partir de l'intermédiaire bimétallique  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}_2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$  formé lors de l'étape (b), deux mécanismes peuvent à nouveau être envisagés :

- ✓ l'intermédiaire peut réagir avec une seconde molécule de  $\text{CO}_2$  et conduire à la formation d'un **oxalate** (étape (c)) dans lequel le fragment  $\text{C}_2\text{O}_4$  formerait deux cycles à 5 chaînons par coordination aux centres métalliques (ce mode de coordination sera simplement noté  $\mu\text{-C}_2\text{O}_4$  par la suite),
- ✓ l'intermédiaire peut libérer un fragment CO et conduire à la formation d'un complexe **oxo** (étape (d)), qui à son tour va pouvoir réagir avec une nouvelle molécule de  $\text{CO}_2$  et conduire à la formation d'un **carbonate** (étape (e)).

L'étude théorique entreprise ici s'appuie sur les résultats expérimentaux décrits par Evans concernant la réactivité du complexe  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$  vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  et de COS. Dans le cadre de ce manuscrit, seuls les résultats relatifs au  $\text{CO}_2$  seront détaillés. Les objectifs de ce travail sont, d'une part, la rationalisation de la sélectivité observée en faveur de l'oxalate et,

d'autre part, l'apport de nouveaux éléments de compréhension du mécanisme mis en jeu au cours de sa formation.

### III-3. Formation de l'Intermédiaire $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$

D'après les hypothèses formulées ci-dessus, deux mécanismes permettent d'expliquer la formation de l'oxalate : ce dernier peut soit provenir d'un couplage entre deux intermédiaires  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^\bullet)]$  suivi d'un réarrangement pour passer de l'oxalate  $\mu-\kappa^2:\kappa^2-\text{C}_2\text{O}_4$  à l'oxalate observé expérimentalement, soit résulter de l'approche d'une seconde molécule de  $\text{CO}_2$  sur l'intermédiaire bimétallique  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$  (Schéma III-9).

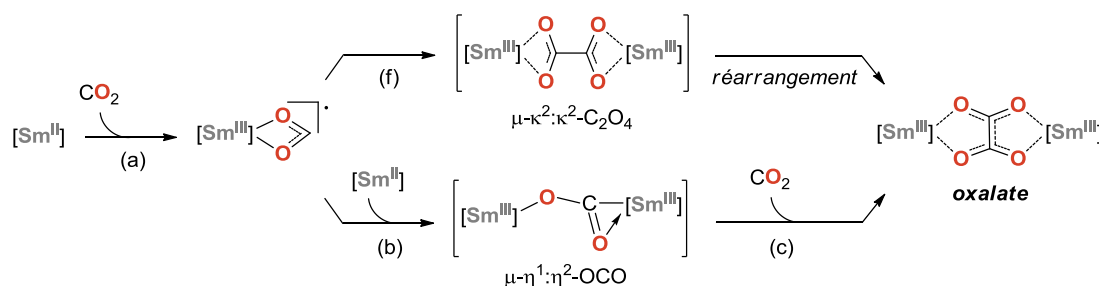


Schéma III-9. Deux possibilités pour la formation de l'oxalate.

Toutefois, le premier mécanisme est peu vraisemblable pour plusieurs raisons :

- les résultats théoriques relatifs à l'uranium (III) ainsi que les observations d'Andersen soutiennent la formation de l'intermédiaire  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$  ;
- l'oxalate immédiatement formé ne correspond pas au produit observé. Or, les travaux de Meyer sur la réduction de  $\text{CS}_2$  par un complexe d'uranium (III) montrent que le réarrangement entre les deux conformations de l'oxalate ne se fait pas facilement (il ne se fait pas dans le cas de  $\text{CS}_2$ , cf. Eq. (13)) ;
- si la formation de l'intermédiaire  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^\bullet)]$  est endothermique, alors la probabilité que deux de ces espèces se rencontrent est très faible.

Partant de ce constat, nous avons décidé de ne considérer que le second mécanisme. La modélisation des deux premières étapes de ce mécanisme requiert une méthodologie adaptée au traitement des processus redox. Pour cela, il est essentiel que les électrons  $4f$  soient explicitement pris en compte, *via* l'utilisation d'un pseudopotentiel « petit cœur » pour le samarium. Cependant, de tels calculs sont limités à des systèmes de taille moyenne.

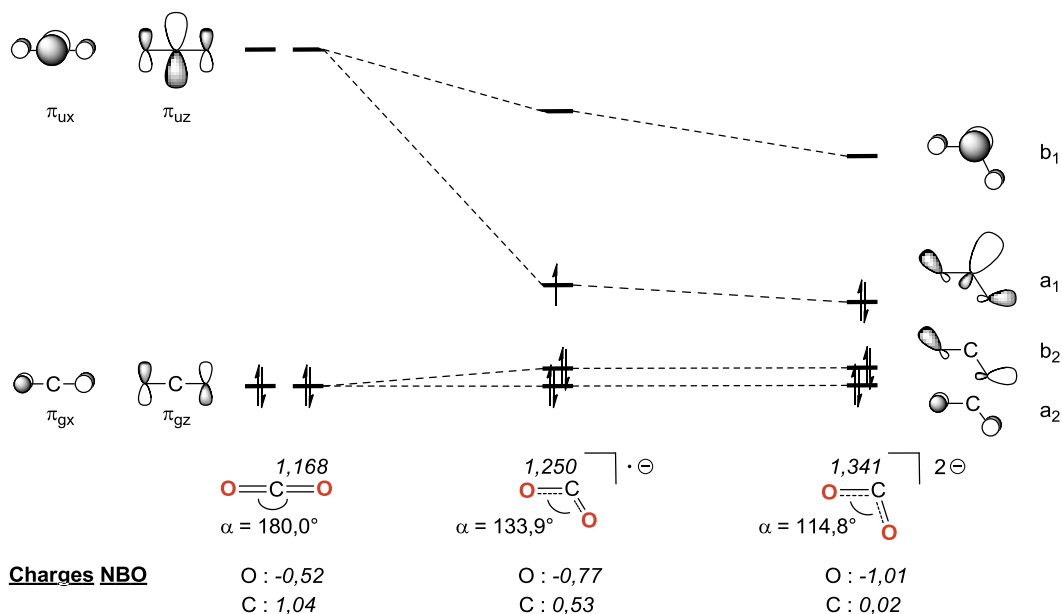


Typiquement, la modélisation des complexes bimétalliques en « petit cœur » est extrêmement longue et ne permet pas de calculer les fréquences de vibration.

La stratégie que nous avons développée consiste à calculer le coût énergétique du premier transfert électronique à l'aide du pseudopotentiel « petit cœur » sur le samarium, puis de passer en « grand cœur » pour les calculs n'impliquant plus de changement de degré d'oxydation du métal. Les résultats obtenus font l'objet des prochains paragraphes. Nous discuterons ensuite de la pertinence et de la précision de cette approche, qui présente l'avantage d'être très économique.

### III-3. a) Considérations Préalables

Avant d'examiner la réduction du  $\text{CO}_2$  par le samarium (II), nous nous sommes intéressés à l'évolution des paramètres géométriques et des orbitales de cet hétéroallène en fonction de son état d'oxydation. Pour cela, nous avons optimisé les géométries du  $\text{CO}_2$  neutre, du radical anion  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  et du dianion  $\text{CO}_2^{2-}$  (Schéma III-10).



**Schéma III-10.** Diagramme orbitalaire et paramètres géométriques de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  et  $\text{CO}_2^{2-}$ .

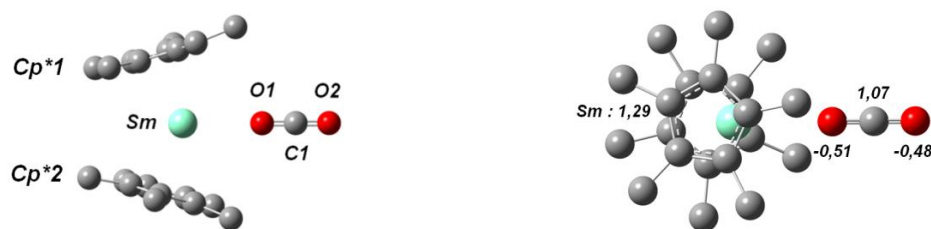
Comme prévu, l'ajout d'électrons sur le  $\text{CO}_2$  peuple une orbitale antiliante de symétrie  $\pi_u$ . Par conséquent, les liaisons CO sont affaiblies, ce qui se traduit par un allongement progressif des distances de liaison ( $\text{CO} = 1,168 \text{ \AA}$  dans  $\text{CO}_2$ ,  $1,250 \text{ \AA}$  dans le radical anion et  $1,341 \text{ \AA}$  dans le dianion), et la molécule se coude afin de minimiser les répulsions

électroniques qui apparaissent dans la nouvelle HOMO ( $\text{OCO} = 133,9^\circ$  dans le radical anion et  $114,8^\circ$  dans le dianion).

### III-3. b) Premier Transfert Electronique (Etape (a))

Comme nous l'avons vu plus haut, la première étape élémentaire mise en jeu au cours du mécanisme est un transfert électronique du samarium (II) vers le  $\text{CO}_2$ . Ce transfert se fait d'une orbitale  $4f$  centrée sur le métal vers une orbitale  $\pi^*$  localisée sur le substrat. D'un point de vue énergétique, deux situations sont envisageables : soit le transfert est induit par la coordination du  $\text{CO}_2$  au centre métallique, auquel cas l'état fondamental est  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^\bullet)]$ , soit il nécessite un apport d'énergie externe, auquel cas l'état fondamental est  $[\text{Sm}^{\text{II}}-(\text{OCO})]$ .

Pour répondre à cette question, nous avons optimisé la géométrie du complexe résultant de la coordination du  $\text{CO}_2$ . Le complexe **II-PC** ainsi obtenu est représenté sur la Figure III-2. Le  $\text{CO}_2$  ne semble pas affecté par sa coordination sur le métal : il conserve sa linéarité et les deux liaisons CO affichent des longueurs similaires à celle trouvée dans le  $\text{CO}_2$  libre ( $\text{O1-C1} = 1,171 \text{ \AA}$  et  $\text{O2-C1} = 1,162 \text{ \AA}$  dans **II-PC** *vs*  $1,168 \text{ \AA}$  dans  $\text{CO}_2$ ).



**Figure III-2.** Vues de profil (à gauche) et de dessus (à droite) de la structure optimisée **II-PC**. Les principales charges NPA sont indiquées sur la partie droite de la figure. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques :  $\text{Sm-Cnt1}$ ,  $2,508 \text{ \AA}$  ;  $\text{Sm-Cnt2}$ ,  $2,508 \text{ \AA}$  ;  $\text{Sm-O1}$ ,  $2,764 \text{ \AA}$  ;  $\text{O1-C1}$ ,  $1,171 \text{ \AA}$  ;  $\text{C1-O2}$ ,  $1,162 \text{ \AA}$  ;  $\text{Cnt1-Sm-Cnt2}$ ,  $148,3^\circ$  ;  $\text{Sm-O1-C1}$ ,  $179,8^\circ$  ;  $\text{O1-C1-O2}$ ,  $179,8^\circ$ .

Une partie des orbitales moléculaires du complexe **II-PC** est représentée sur la Figure III-3. Les six orbitales les plus hautes occupées sont des orbitales atomiques  $4f$  centrées sur le samarium. Les orbitales du  $\text{CO}_2$  ne sont pas altérées par la coordination. En particulier, les orbitales antiliantes de symétrie  $\pi_u$  restent localisées sur le substrat et sont vacantes. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse de la géométrie du complexe et indiquent une structure de type  $[\text{Sm}^{\text{II}}-(\text{OCO})]$  dans laquelle le transfert électronique n'a pas eu lieu.

Par ailleurs, la densité de spin de Mulliken, calculée à 6,072 sur le samarium, est en accord avec cette conclusion.

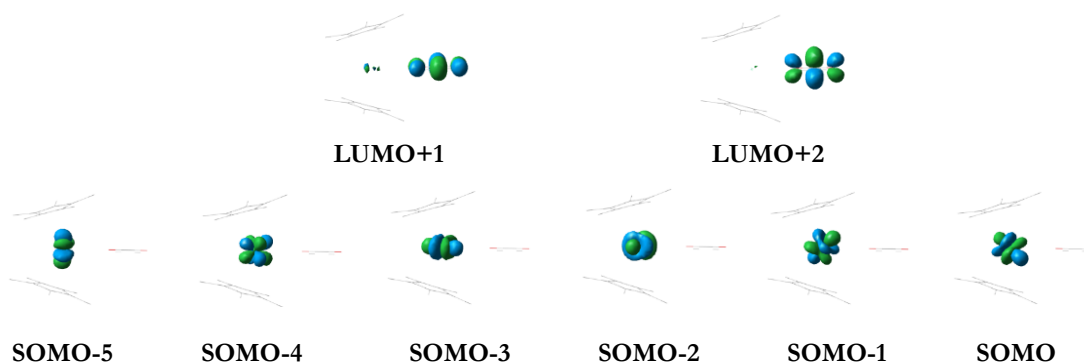


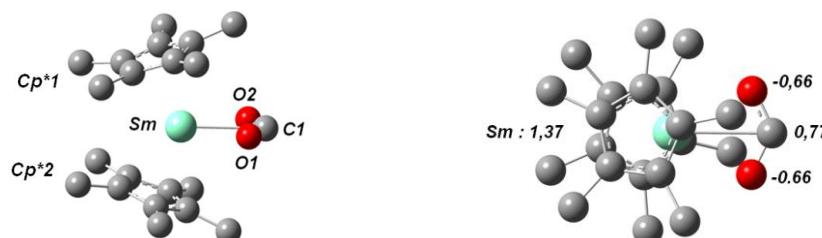
Figure III-3. Spinorbitales  $\alpha$  (Kohn-Sham) du complexe **II-PC**.

Ainsi, la coordination du  $\text{CO}_2$  sur le samarium ne suffit pas à induire le transfert électronique. Pour connaître le coût énergétique associé à la réduction du  $\text{CO}_2$ , il va donc falloir localiser le complexe  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^\bullet)]$  sur la surface de potentiel. Cependant, comme le samarium (II) compte six électrons célibataires dans son état fondamental ( $4f^6$ ), les complexes  $[\text{Sm}^{\text{II}}-(\text{OCO})]$  et  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^\bullet)]$  sont de même multiplicité de spin ( $2S+1 = 7$ ). Il nous sera donc impossible de « forcer » le transfert électronique en changeant ce paramètre.

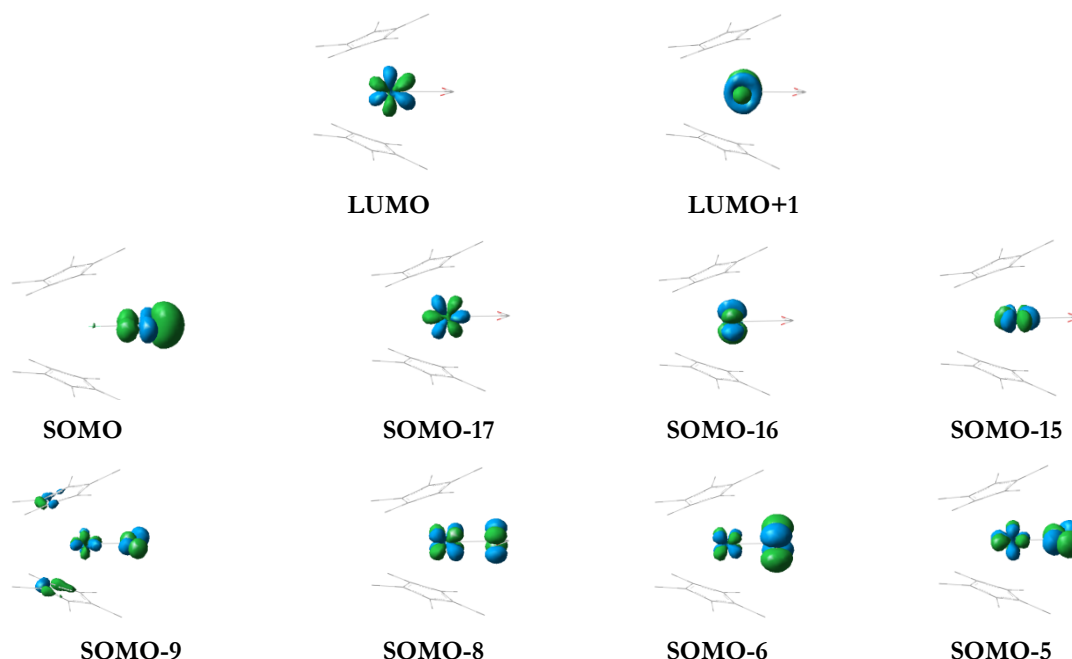
Toutefois, nous avons vu plus haut que la réduction du  $\text{CO}_2$  s'accompagne d'une variation importante de l'angle autour du carbone. Nous avons donc optimisé une structure dans laquelle le  $\text{CO}_2$  chélate le samarium par ses deux oxygènes. Le complexe **III-PC** ainsi obtenu est représenté sur la Figure III-4. La géométrie du  $\text{CO}_2$  s'écarte de celle trouvée dans le  $\text{CO}_2$  libre pour se rapprocher de celle du radical anion  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  ( $\text{O1-C1} = \text{O2-C1} = 1,252 \text{ \AA}$  et  $\text{O1-C1-O2} = 128,4^\circ$  dans **III-PC** vs  $\text{OC} = 1,250 \text{ \AA}$  et  $\text{OCO} = 133,9^\circ$  dans  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ).

Une partie des orbitales moléculaires du complexe **III-PC** est représentée sur la Figure III-5. Les deux orbitales les plus basses vacantes sont des orbitales atomiques  $4f$  centrées sur le samarium. L'orbitale la plus haute occupée est localisée sur le  $\text{CO}_2$  et ressemble à l'orbitale  $a_1$  du radical anion  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ . Les orbitales SOMO-17 ( $\alpha$ ), SOMO-16 ( $\alpha$ ) et SOMO-15 ( $\alpha$ ) sont des orbitales atomiques  $4f$  centrées sur le samarium. Les orbitales SOMO-9 ( $\alpha$ ), SOMO-8 ( $\alpha$ ), SOMO-6 ( $\alpha$ ) et SOMO-5 ( $\alpha$ ) correspondent à des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques du métal avec des orbitales moléculaires localisées sur le fragment  $\text{CO}_2$  (les orbitales SOMO-8 ( $\alpha$ ) et SOMO-6 ( $\alpha$ ) sont des combinaisons en phase et en opposition de phase de l'orbitale  $a_2$  du  $\text{CO}_2$  avec une orbitale  $4f$  du samarium, tandis que les orbitales SOMO-9 ( $\alpha$ ) et SOMO-5 ( $\alpha$ ) sont des combinaisons en phase et en opposition de phase de

l'orbitale  $b_2$  du  $\text{CO}_2$  avec une seconde orbitale  $4f$  du samarium). Cela ne n'implique pas qu'il y ait un recouvrement quelconque entre ces orbitales mais indique simplement qu'elles sont proches en énergie. Combinées deux à deux, ces orbitales redonnent deux orbitales atomiques  $4f$  centrées sur le samarium ainsi que les orbitales moléculaires  $a_2$  et  $b_2$  du fragment  $\text{CO}_2$ . Au final, il reste bien cinq électrons  $4f$  sur le samarium.



**Figure III-4.** Vues de profil (à gauche) et de dessus (à droite) de la structure optimisée **III-PC**. Les principales charges NPA sont indiquées sur la partie droite de la figure. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Sm-Cnt1, 2,428 Å ; Sm-Cnt2, 2,429 Å ; Sm-O1, 2,447 Å ; O1-C1, 1,252 Å ; C1-O2, 1,252 Å ; Cnt1-Sm- Cnt2, 138,8° ; Sm-O1-C1, 88,3° ; O1-C1-O2, 128,4°.



**Figure III-5.** Spinorbitales  $\alpha$  (Kohn-Sham) du complexe **III-PC**.

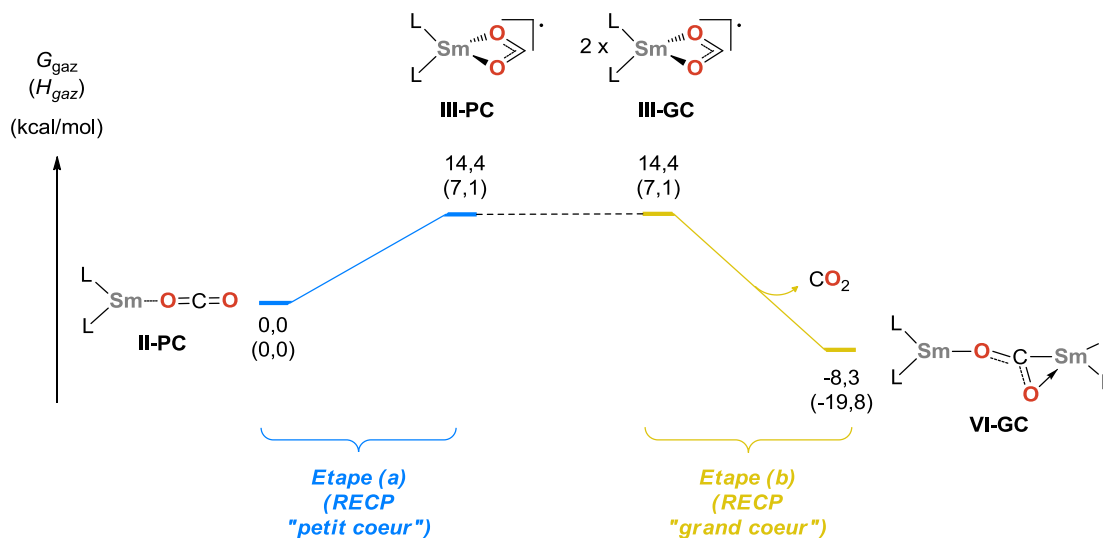
La densité de spin de Mulliken est de 5,352 sur le samarium et de 0,695 sur le carbone du  $\text{CO}_2$ . L'ensemble de ces résultats est en accord avec une structure de type  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^*)]$ .

La comparaison entre l'énergie de **II-PC** et celle de **III-PC** donne accès à l'énergie associée à la réduction monoélectronique du  $\text{CO}_2$  par le samarium (II) coordonné par deux ligands  $\text{Cp}^*$  ( $\Delta H_{\text{gaz}} = 7,1$  kcal/mol et  $\Delta G_{\text{gaz}} = 14,4$  kcal/mol). Bien que ces énergies ne tiennent pas compte de la décoordination du solvant (THF) ni de la coordination du  $\text{CO}_2$ , elles nous renseignent tout de même sur l'équilibre entre les formes  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{-OCO}]$  et  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-(OCO}^\bullet\text{)}]$  et donc sur la cinétique de l'étape (a).

### III-3. a) Second Transfert Electronique (Etape (b))

Evaluer l'énergie associée au second transfert électronique pose un problème de modélisation car elle fait intervenir un complexe bimétallique trop gros pour être calculé à l'aide d'un pseudopotentiel « petit cœur ». Ce complexe peut être modélisé à l'aide d'un potentiel « grand cœur » mais ce calcul ne nous donne pas accès à son énergie de formation puisqu'il n'aura pas été fait avec le même pseudopotentiel de cœur que les réactifs (et donc avec un nombre différent d'électrons de valence).

Afin de contourner cette difficulté, nous avons employé une méthodologie récemment proposée par Castro *et al.* et illustrée ci-dessous (Schéma III-11).<sup>63</sup>



**Schéma III-11.** Profil énergétique calculé pour la réduction biélectronique du  $\text{CO}_2$ .

L'idée sous-jacente de cette approche est que le calcul « petit cœur » présenté dans les paragraphes précédents (étape (a)) suffit à estimer l'énergie d'oxydation du  $\text{Sm}^{\text{II}}$  en  $\text{Sm}^{\text{III}}$ . Par ailleurs, cette énergie sera constante quel que soit le nombre de complexes considérés si ces derniers sont indépendants les uns des autres. Ainsi, en réoptimisant le complexe **III** en

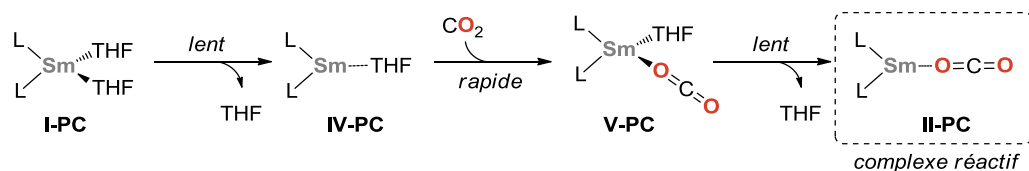
utilisant un potentiel « grand cœur » adapté au degré d'oxydation III du samarium (**III-GC**) et en lui assignant l'énergie relative de **III-PC**, il nous est possible d'estimer l'énergie associée à la formation du complexe  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$  (**VI-GC**) à partir de deux complexes **I-PC**.

Dans notre cas, la formation de l'intermédiaire est à la fois exergonique et exothermique par rapport aux réactifs ( $\Delta G_{\text{gaz}} = -8,3$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}} = -19,8$  kcal/mol).

### III-3. b) Echange de Ligands

Jusqu'ici, nous avons négligé un aspect qui peut avoir son importance en chimie organométallique. En effet, nous avons considéré comme réactif le complexe **I-PC** dans lequel le samarium se trouve coordonné par le  $\text{CO}_2$ . Or, expérimentalement, Evans utilise un complexe dans lequel le samarium est solvate par deux molécules de THF.<sup>79</sup> La sphère de coordination de ce complexe est saturée, ce qui signifie que l'approche du  $\text{CO}_2$  nécessite la décoordination préalable d'une molécule de THF. De plus, la réduction monoélectronique du  $\text{CO}_2$  par le samarium (II) conduit à la formation d'un complexe chélate dans lequel il ne reste aucun site de coordination vacant. La formation de ce complexe passe donc par la décoordination de la seconde molécule de THF.

La connaissance de la thermodynamique associée à l'échange entre les deux THF et le  $\text{CO}_2$  passe par l'optimisation des espèces intermédiaires. Pour cela, nous avons considéré une séquence réactionnelle faisant intervenir trois étapes élémentaires : la décoordination d'un THF à partir du précurseur **I-PC** ; la coordination d'un  $\text{CO}_2$  sur ce dernier ; et enfin, la décoordination du second THF pour former le complexe **II-PC** décrit précédemment (Schéma III-12).



**Schéma III-12.** Séquence réactionnelle postulée pour l'échange THF /  $\text{CO}_2$ .

Les résultats obtenus sont résumés sur le Schéma III-13. L'échange d'un THF par le  $\text{CO}_2$  est défavorable énergétiquement mais favorable si l'entropie est considérée ( $\Delta G_{\text{gaz}} = -5,0$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}} = 3,3$  kcal/mol). La décoordination du second THF est autant

endothermique qu'exergonique ( $\Delta G_{\text{gaz}} = -5,6$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}} = 7,9$  kcal/mol), ce qui indique vraisemblablement que le processus est équilibré.

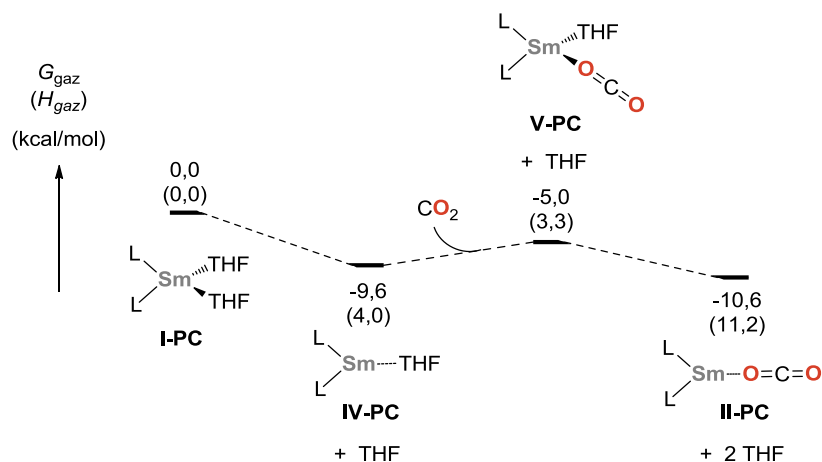


Schéma III-13. Bilan thermodynamique de l'échange de ligands.

Le Schéma III-14 récapitule l'ensemble de nos résultats, c'est-à-dire qu'il décrit l'échange de ligands suivi des étapes (a) et (b).

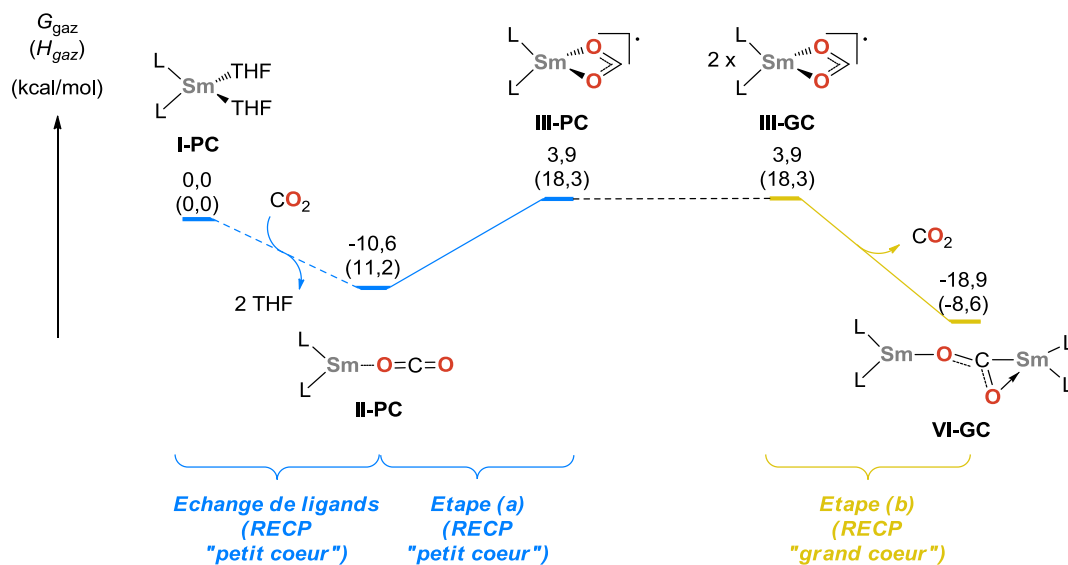


Schéma III-14. Bilan sur la formation de l'intermédiaire  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^{2-})-\text{Sm}^{\text{III}}]$  (VI-GC).

### III-3. c) Pseudopotentiel « Petit Cœur » vs « Grand Cœur »

Afin de vérifier la validité de notre méthodologie, nous avons cherché à comparer nos résultats précédents à des calculs réalisés en utilisant un pseudopotentiel « petit cœur ».

Pour cela, nous avons réexaminé le mécanisme de réduction biélectronique du CO<sub>2</sub> par deux complexes de samarium (II) en décrivant les atomes de samarium à l'aide d'un pseudopotentiel « petit cœur ». Dans ces conditions, les calculs de fréquences ne sont plus accessibles. Pour cette raison, seule l'énergie électronique sera discutée et comparée à l'énergie électronique obtenue grâce à la méthodologie proposée par Castro *et al.*<sup>63</sup> (à savoir  $\Delta E_{gaz} = 7,2$  kcal/mol pour l'étape (a) et  $\Delta E_{gaz} = -19,8$  kcal/mol pour les étapes (a) et (b)). Nous avons également choisi comme référence un complexe de Sm<sup>II</sup> dans lequel le CO<sub>2</sub> est déjà coordonné aux deux atomes de samarium afin de limiter les erreurs dues à l'absence de données entropiques. Ce complexe, noté **VII-PC**, présente une multiplicité de 13 (6 électrons célibataires sur chaque samarium) et affiche un fragment CO<sub>2</sub> pontant quasi-linéaire (OCO = 179,2°) (Schéma III-15). Enfin, pour que les calculs soient réalisables dans des temps raisonnables, il a fallu diminuer le critère de convergence du cycle SCF à 10<sup>-5</sup>.

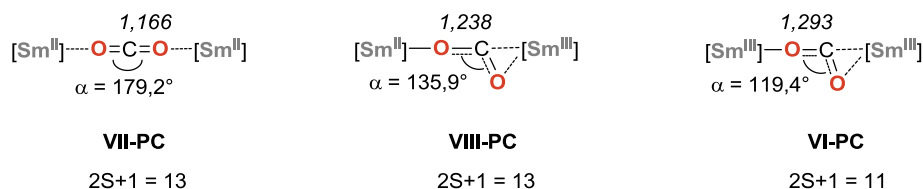
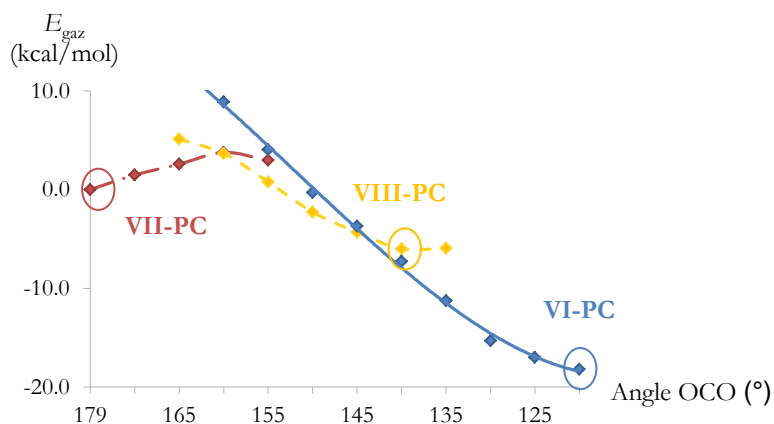


Schéma III-15. Complexes bimétalliques à l'étude.

Partant de la structure optimisée sans contraintes pour **VII-PC**, la surface de potentiel a été scannée en fermant l'angle OCO de 5° par pas. L'évolution de l'énergie potentielle est tracée en rouge sur la Figure III-6. L'énergie augmente jusqu'à atteindre un maximum ( $\Delta E_{gaz} = 3,7$  kcal/mol) pour un angle d'environ 160°. Un croisement de surfaces a été localisé à cet endroit. La deuxième surface de potentiel est tracée en jaune sur la Figure III-6 et correspond à la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub>. Le complexe correspondant optimisé sans contraintes est noté **VIII-PC** et affiche lui aussi une multiplicité de 13 (6 électrons célibataires sur un samarium, 5 sur le second et 1 sur le CO<sub>2</sub>). Il présente un fragment CO<sub>2</sub> pontant coudé semblable au radical anion CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (CO = 1,231 et 1,238 Å ; OCO = 135,9°) (Schéma III-15). Entre 160° et 145°, l'énergie associée à ce complexe diminue progressivement jusqu'à croiser une troisième surface de potentiel. Cette dernière est tracée en bleu sur la Figure III-6 et correspond au produit de réduction biélectronique du CO<sub>2</sub>. Le complexe correspondant optimisé sans contraintes est noté **VI-PC** et affiche une multiplicité de 11 (5 électrons célibataires sur chaque samarium). La géométrie adoptée par le fragment CO<sub>2</sub> est semblable à celle trouvée dans le dianion CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (CO = 1,279 et 1,293 Å ; OCO =

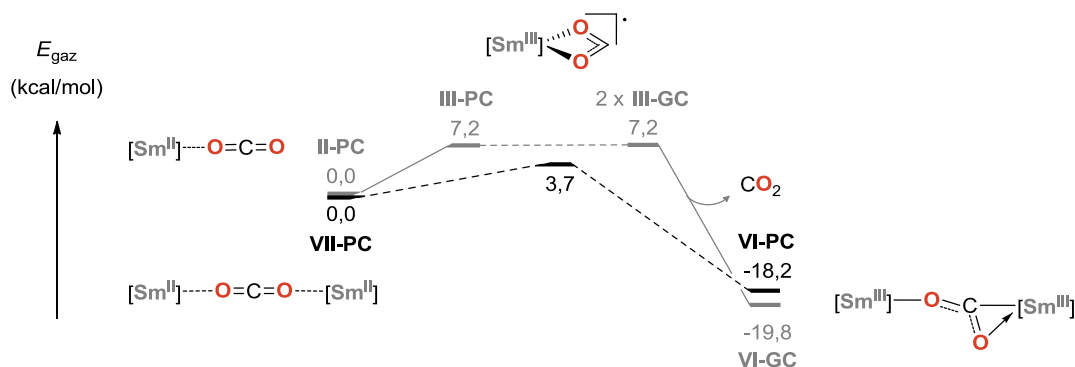


119,4°) (Schéma III-15). La formation de **VI-PC** est exoénergétique par rapport à **VII-PC** ( $\Delta E_{\text{gaz}} = -18,2 \text{ kcal/mol}$ ).



**Figure III-6.** Evolution de l'énergie potentielle en fonction de l'angle OCO.

En conclusion, le mécanisme de réduction biélectronique du  $\text{CO}_2$  calculé en « petit cœur » fait intervenir deux étapes successives de transfert électronique des samariums vers une orbitale antiliante centrée sur le  $\text{CO}_2$ . Seule la première étape requiert de l'énergie. A partir de là, la formation du complexe bimétallique  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$  se fait sans barrière d'activation. Bien que ce mécanisme soit sensiblement différent de celui considéré dans la méthodologie de Castro *et al.*, l'accord entre les énergies relatives calculées en petit cœur et celles trouvées précédemment est très satisfaisant (Schéma III-16). La différence la plus importante se situe au niveau de l'énergie associée au premier transfert électronique et peut être interprétée comme résultant de la stabilisation de l'électron célibataire localisé sur le carbone par coordination au second samarium.



**Schéma III-16.** Pseudopotentiel « petit cœur » vs « grand cœur ».

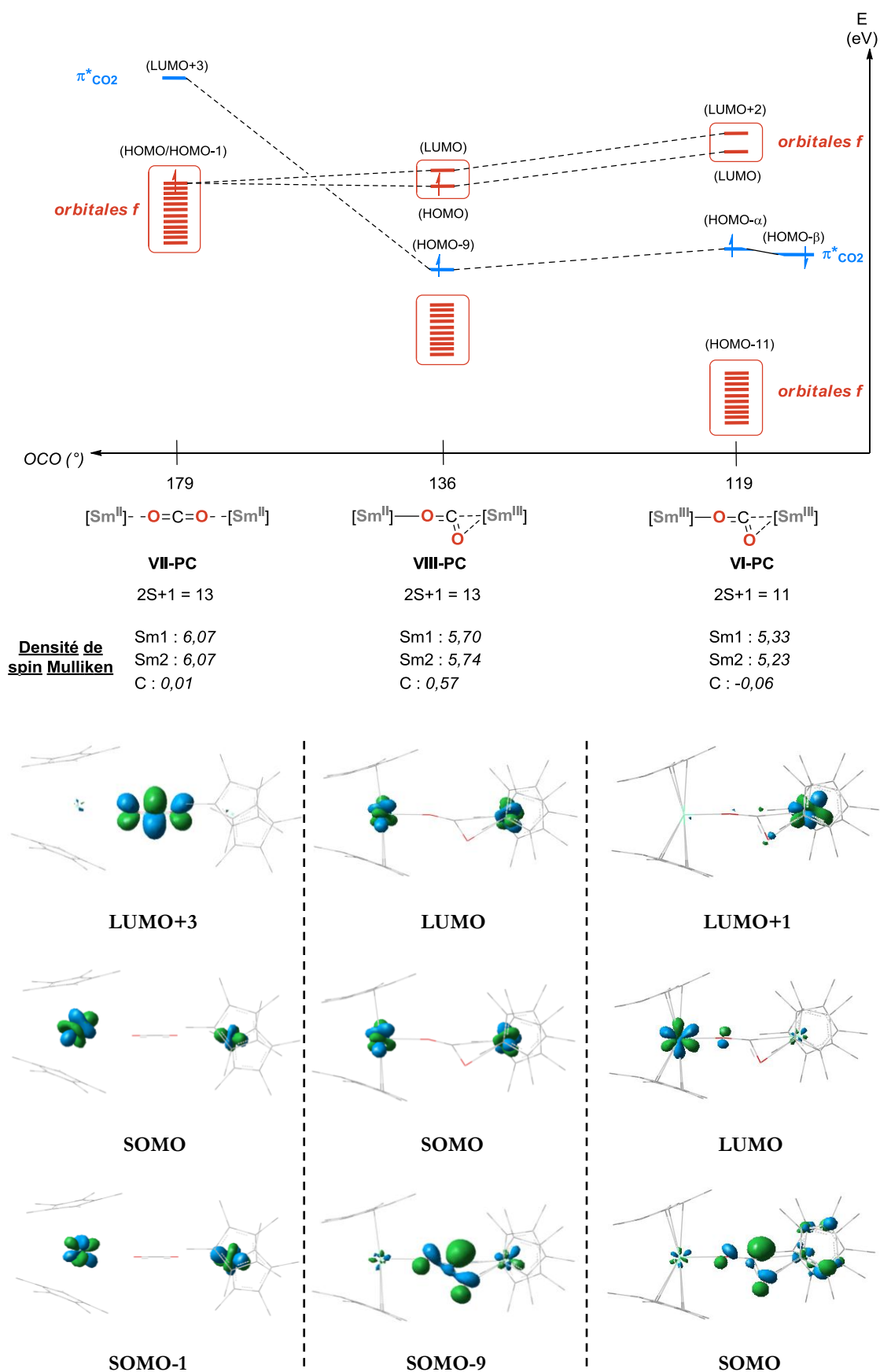


Figure III-7. Evolution des spinorbitales  $\alpha$  (Kohn-Sham) en fonction de l'angle OCO.

Par ailleurs, l'analyse des orbitales de Kohn-Sham des trois complexes à l'étude (**VII-PC**, **VIII-PC** et **VI-PC**) nous apporte de précieux renseignements quant à leur structure électronique (Figure III-7). Le complexe **VII-PC** possède 12 électrons célibataires localisés dans des orbitales atomiques 4*f* centrées sur les samariums, en accord avec une structure de type  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{-OCO-Sm}^{\text{II}}]$ . Le complexe **VI-PC** possède 10 électrons 4*f* célibataires et deux électrons appariés dans une orbitale localisée sur le  $\text{CO}_2$ . Il correspond donc à un complexe de samarium (III) dans lequel le  $\text{CO}_2$  a été doublement réduit.

La structure électronique du complexe intermédiaire **VIII-PC** est plus originale. La SOMO ( $\alpha$ ) et la LUMO ( $\alpha$ ) de ce complexe sont des combinaisons linéaires d'orbitales 4*f* centrées sur les atomes de samarium et sont quasi-dégénérées. La SOMO-9 ( $\alpha$ ) est localisée sur le  $\text{CO}_2$  et se trouve occupée par un seul électron. Ces résultats sont en accord avec une structure électronique de type  $[\text{Sm}^{2.5}\text{-(OCO}^\bullet\text{)-Sm}^{2.5}]$ . D'après la classification des complexes à valence mixte proposée par Robin et Day, ce complexe appartiendrait donc à la classe III (électron délocalisé sur les deux centres métalliques).<sup>85</sup> Un complexe analogue à **VIII-PC**, de structure  $[\text{Ru}^{2.5}\text{-(abpy}^\bullet\text{)-Ru}^{2.5}]$ , a récemment été décrit par Lahiri et Kaim.<sup>86</sup> Néanmoins, dans notre cas, il se peut que la délocalisation observée soit un artefact causé par la DFT, si bien qu'une structure localisée telle que  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{-(OCO}^\bullet\text{)-Sm}^{\text{III}}]$  ne peut pas être exclue. En l'absence de données expérimentales relatives à ce complexe, il ne nous a pas semblé pertinent de poursuivre l'analyse.

En conclusion, ces résultats viennent valider la méthodologie utilisée plus tôt pour estimer l'énergie de formation du complexe bimétallique **VI**,  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-(OCO}^2\text{)-Sm}^{\text{III}}]$ .

#### III-4. Réactivité de l'Intermédiaire $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-(OCO}^2\text{)-Sm}^{\text{III}}]$

Nous allons à présent nous intéresser à la réactivité de l'intermédiaire bimétallique **VI**. Comme nous l'avons vu plus haut, plusieurs chemins réactionnels sont envisageables à partir de cet intermédiaire et conduisent à divers produits (oxalate, carbonate, oxo). Expérimentalement, seul l'oxalate est observé. Les objectifs de ce travail sont donc la rationalisation de cette sélectivité ainsi que la compréhension du rôle joué par les ligands.

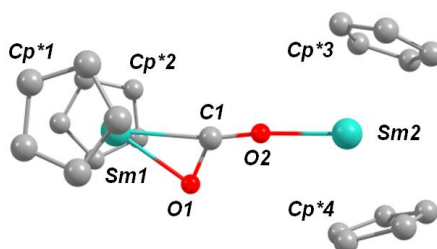
---

<sup>85</sup> Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247-422.

<sup>86</sup> Voir, par exemple : Sarkar, B.; Patra, S.; Fiedler, J.; Sunoj, R. B.; Janardanan, D.; Mobin, S. M.; Niemeyer, M.; Lahiri, G. K.; Kaim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5655-5658.

### III-4. a) Analyse de la Structure Electronique

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que ce complexe a été optimisé à la fois en « petit cœur » (**VI-PC**) et en « grand cœur » (**VI-GC**). La Figure III-8 donne une vue de la structure optimisée en « petit cœur » et le Tableau III-1 récapitule une partie des paramètres géométriques obtenus pour les deux structures.

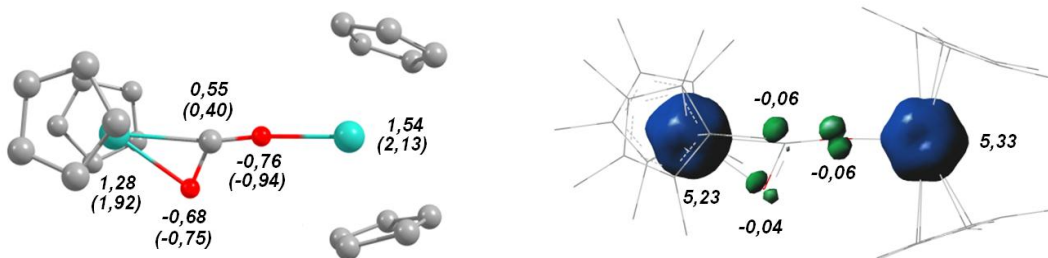


**Figure III-8.** Vue de la structure optimisée de **VI-PC**. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des Cp\* ont été omis pour des raisons de clarté.

Distances (Å)	VI-PC	VI-GC	Distances (Å)	VI-PC	VI-GC
Sm1-Cnt1	2,461	2,492	Sm2-Cnt3	2,442	2,469
Sm1-Cnt2	2,454	2,491	Sm2-Cnt4	2,432	2,457
Sm1-O1	2,328	2,372	Angles (°)	VI-PC	VI-GC
Sm1-C1	2,414	2,437	Cnt1-Sm1-Cnt2	142,4	140,9
C1-O1	1,279	1,282	O1-C1-O2	119,4	118,9
C1-O2	1,293	1,298	C1-O2-Sm2	173,3	167,2
O2-Sm2	2,191	2,219	Cnt3-Sm2-Cnt4	137,5	138,2

**Tableau III-1.** Paramètres géométriques de **VI-PC** et **VI-GC**.

Nous pouvons constater que les valeurs sont très proches, autrement dit que le potentiel de cœur n'a que peu d'influence sur la géométrie optimisée.



**Figure III-9.** Charges NPA (à gauche) et densité de spin de Mulliken (à droite) calculées pour **VI-PC**. Les charges NPA calculées pour **VI-GC** sont données entre parenthèses à titre

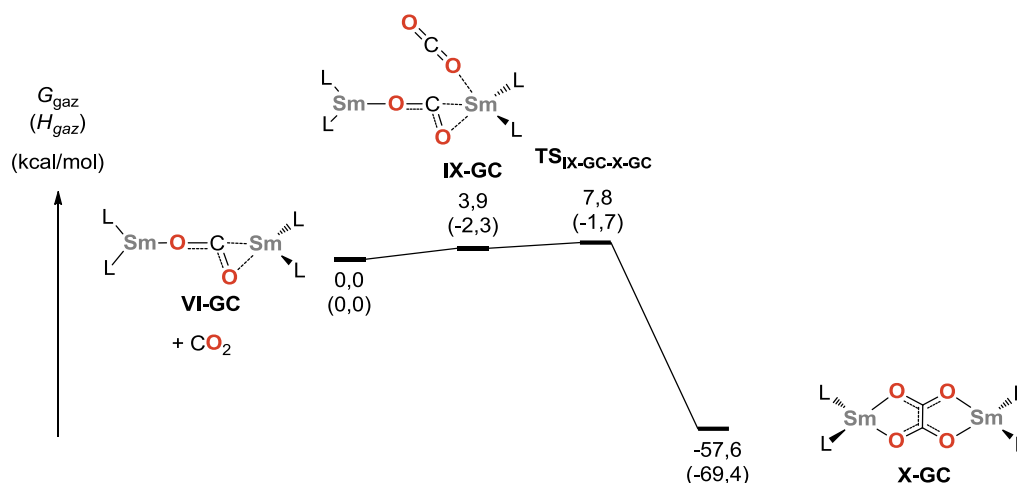
indicatif. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des Cp\* (à gauche seulement) ont été omis pour des raisons de clarté.

La Figure III-9 rassemble les principales charges NPA ainsi que la densité de spin de Mulliken calculée pour **VI-PC**. Les atomes de samarium sont naturellement chargés positivement, de même que le carbone du pont. En revanche, les deux oxygènes sont chargés négativement. Il existe une légère dissymétrie entre eux, l'oxygène coordiné en  $\eta^1$  portant une charge un peu plus importante que le second. Il est intéressant de remarquer que les charges calculées en « petit cœur » et en « grand cœur » suivent les mêmes tendances.

Les mécanismes que nous allons maintenant considérer ne font pas intervenir de changement dans le degré d'oxydation du samarium. Les calculs ont donc été réalisés à l'aide du pseudopotentiel « grand cœur » adapté au samarium (III).

#### III-4. b) Approche d'un Second CO<sub>2</sub> : Formation de l'Oxalate (Etape (c))

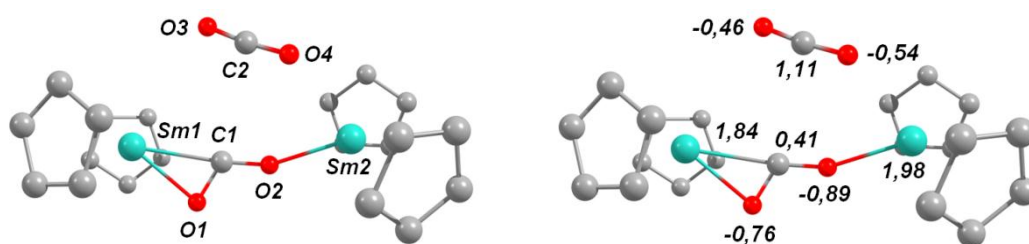
Le profil réactionnel calculé pour la formation de l'oxalate à partir de l'intermédiaire **VI-GC** est présenté sur le Schéma III-17. La barrière d'activation associée à ce mécanisme est faible ( $\Delta G_{gaz}^\ddagger = 7,8$  kcal/mol et  $\Delta H_{gaz}^\ddagger = 0,6$  kcal/mol). D'un point de vue thermodynamique, les calculs prédisent un processus très largement exergonique et exothermique ( $\Delta G_{gaz} = -57,6$  kcal/mol et  $\Delta H_{gaz} = -69,4$  kcal/mol).



**Schéma III-17.** Profil énergétique calculé pour la formation de l'oxalate à partir de **VI-GC**.

L'état de transition localisé sur cette surface de potentiel (Figure III-10) affiche une géométrie très proche de celle du complexe **VI-GC** : le fragment CO<sub>2</sub> pontant présente des

paramètres géométriques quasi-identiques à ceux trouvés dans le complexe initial **VI-GC** ( $O1-C1 = 1,281 \text{ \AA}$ ,  $C1-O2 = 1,296 \text{ \AA}$  et  $O1-C1-O2 = 118,7^\circ$  dans **TS<sub>IX-GC-X-GC</sub>** vs  $O1-C1 = 1,282 \text{ \AA}$ ,  $C1-O2 = 1,298 \text{ \AA}$  et  $O1-C1-O2 = 118,9^\circ$  dans **VI-GC**) tandis que la géométrie du second  $CO_2$  est proche de celle du  $CO_2$  libre ( $O3-C2 = 1,163 \text{ \AA}$ ,  $C2-O4 = 1,174 \text{ \AA}$  et  $O3-C2-O4 = 173,8^\circ$  dans **TS<sub>IX-GC-X-GC</sub>** vs  $O-C = 1,168 \text{ \AA}$  et  $O-C-O = 180,0^\circ$  dans  $CO_2$ ). Ces observations sont en faveur d'un état de transition précoce, cohérent avec l'exothermicité du processus.



**Figure III-10.** Vue de la structure optimisée de **TS<sub>IX-GC-X-GC</sub>**. Les principales charges NPA sont indiquées sur la partie droite de la figure. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des  $Cp^*$  ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques :  $Sm1-O1$ ,  $2,341 \text{ \AA}$  ;  $Sm1-C1$ ,  $2,524 \text{ \AA}$  ;  $O1-C1$ ,  $1,281 \text{ \AA}$  ;  $C1-O2$ ,  $1,296 \text{ \AA}$  ;  $O2-Sm2$ ,  $2,240 \text{ \AA}$  ;  $Sm2-O4$ ,  $2,696 \text{ \AA}$  ;  $C1-C2$ ,  $3,166 \text{ \AA}$  ;  $C2-O3$ ,  $1,163 \text{ \AA}$  ;  $C2-O4$ ,  $1,174 \text{ \AA}$  ;  $O1-C1-O2$ ,  $118,7^\circ$  ;  $O3-C2-O4$ ,  $173,8^\circ$ .

Il existe toutefois une différence de conformation des ligands spectateurs entre l'état de transition et le réactif. En effet, les deux plans  $Cnt(Cp^*)-Sm-Cnt(Cp^*)$  sont quasi-parallèles dans l'état de transition, ce qui donne naissance à des interactions répulsives entre les méthyles des ligands, tandis qu'ils étaient orthogonaux dans le complexe de départ, **VI-GC**. Il semblerait que ce soit cette rotation autour de l'axe  $Sm-O-C-Sm$  qui soit responsable de la barrière d'activation observée. Nous pouvons en déduire qu'une augmentation de l'encombrement stérique des ligands aura comme effet de déstabiliser l'état de transition et donc de défavoriser la formation de l'oxalate.

#### III-4. c) Approche d'un Second $CO_2$ : Formation du Carbonate

La formation de l'oxalate présentée ci-dessus fait intervenir un couplage entre les carbones de deux motifs  $CO_2$ . Cependant, sur la base des charges NPA calculées pour le complexe **VI-GC**, nous pouvons imaginer une nouvelle approche du  $CO_2$ , cette fois-ci du côté de

l'oxygène coordonné en  $\eta^2$ . En effet, ce dernier étant chargé négativement et le carbone du  $\text{CO}_2$  étant électrophile, cette approche semble relativement intuitive. Le profil réactionnel calculé est présenté sur le Schéma III-18. Il met en jeu deux étapes élémentaires. La première de ces étapes correspond à la formation de l'intermédiaire cyclique **XII-GC** par création d'une liaison O-C entre **VI-GC** et le second  $\text{CO}_2$ . La seconde correspond au départ de CO à partir de **XII-GC** et conduit à la formation du complexe carbonate **XIV-GC**.

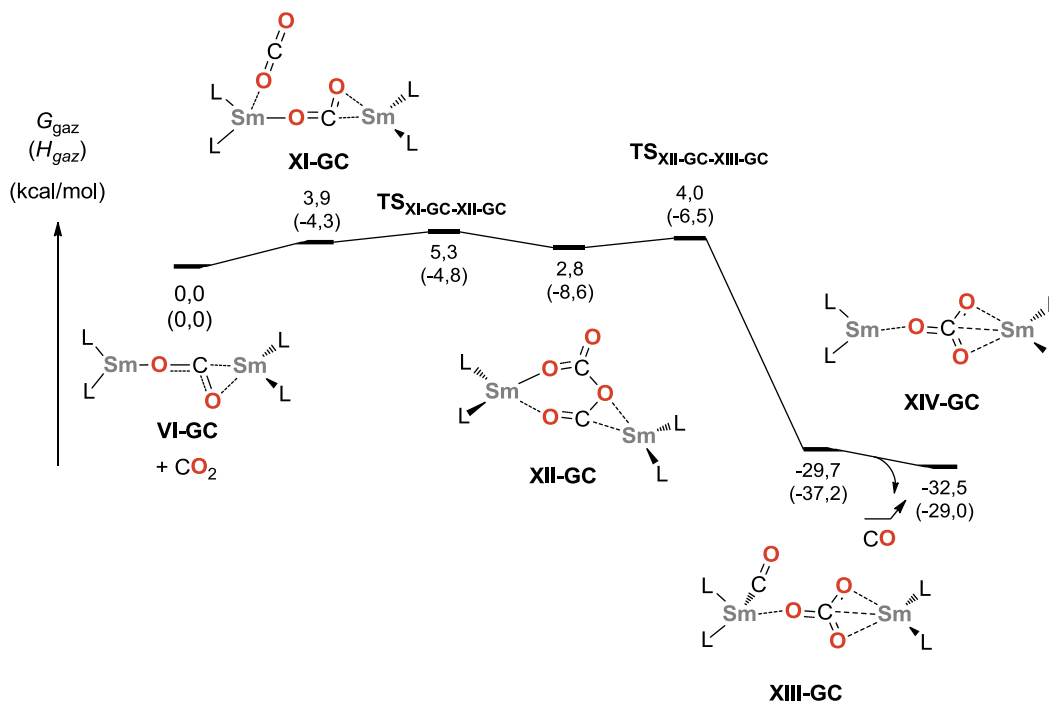
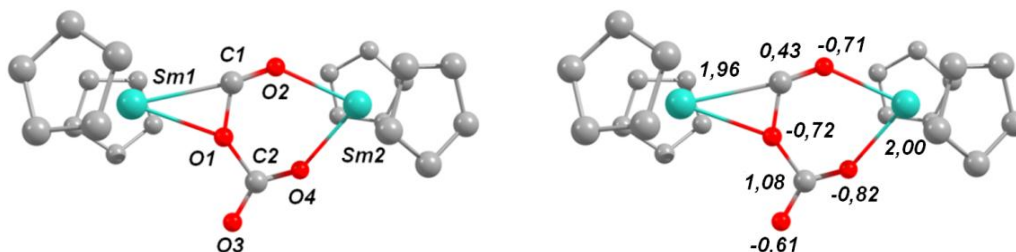


Schéma III-18. Autre profil énergétique calculé pour l'approche du second  $\text{CO}_2$  sur **VI-GC**.

La formation de **XII-GC** requiert une énergie d'activation faible ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 5,3$  kcal/mol et  $\Delta E_{\text{gaz}}^\ddagger = 0,2$  kcal/mol)<sup>87</sup> mais n'est pas favorable énergétiquement. L'intermédiaire cyclique **XII-GC** est représenté sur la Figure III-11.



<sup>87</sup> La valeur de  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger$  est négative.

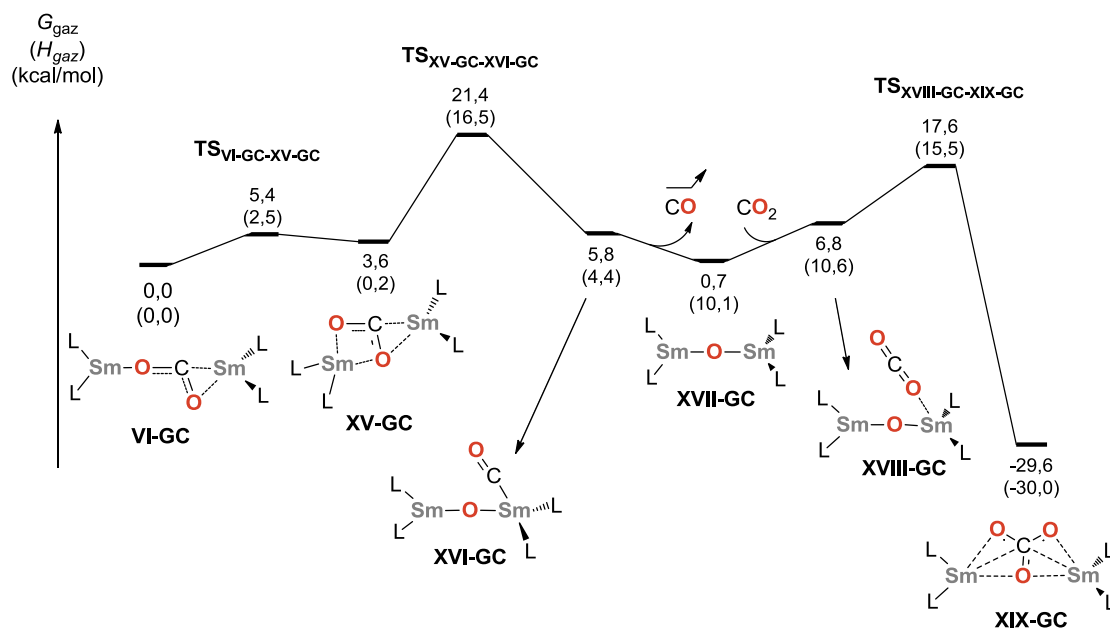
**Figure III-11.** Vue de la structure optimisée de l'intermédiaire **XII-GC**. Les principales charges NPA sont indiquées sur la partie droite de la figure. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des Cp\* ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Sm1-O1, 2,462 Å ; Sm1-C1, 2,593 Å ; O1-C1, 1,413 Å ; C1-O2, 1,236 Å ; O2-Sm2, 2,446 Å ; Sm2-O4, 2,334 Å ; O1-C2, 1,492 Å ; C2-O3, 1,209 Å ; C2-O4, 1,258 Å ; O1-C1-O2, 119,0° ; O3-C2-O4, 133,2°.

Le cycle à 6 chaînons formé par un samarium et le fragment OCOCO est presque plan, indiquant une délocalisation importante des électrons  $\pi$ . Par ailleurs, l'allongement de la liaison O1-C1 (1,413 Å *vs* 1,282 Å dans **VI-GC**) et le raccourcissement la liaison C1-O2 (1,236 Å *vs* 1,298 Å dans **VI-GC**) nous laisse entrevoir les prémices du transfert de l'oxygène O1 du carbone C1 vers le carbone C2 et du départ concomitant de CO.

La libération de CO requiert une énergie d'activation faible ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 2,2$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger = 2,1$  kcal/mol). La formation du carbonate **XIV-GC** à partir de **XII-GC** est thermodynamiquement favorable ( $\Delta G_{\text{gaz}} = -35,3$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}} = -20,4$  kcal/mol).

#### III-4. d) Départ d'un Fragment CO : Formation du Carbonate (Etapes (d) et (e))

Le dernier mécanisme considéré correspond à la formation du carbonate passant par un intermédiaire oxo (Schéma III-19).

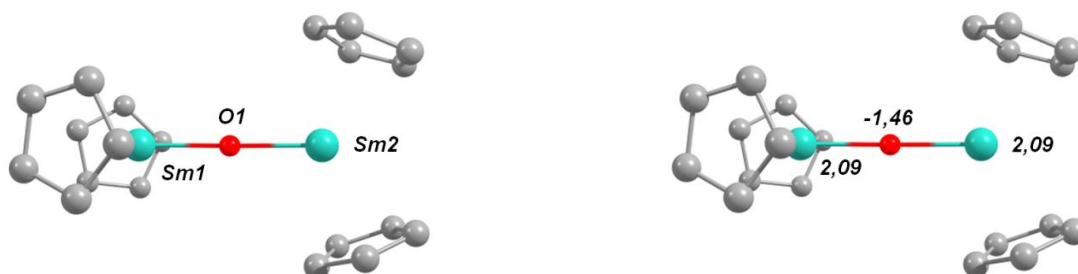


**Schéma III-19.** Profil énergétique calculé pour les étapes (d) et (e).



Ce mécanisme met en jeu trois étapes élémentaires. La première étape est un simple réarrangement qui transforme le complexe  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CO}_2$  **VI-GC** en un complexe  $\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^2\text{-CO}_2$  **XV-GC** prêt à libérer un fragment CO. Ce changement de coordination est associé à une barrière d'activation de faible énergie ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 5,4$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger = 2,5$  kcal/mol). La formation de **XV-GC** est légèrement endergonique ( $\Delta G_{\text{gaz}} = 3,6$  kcal/mol). La libération de CO à partir de cet intermédiaire requiert une énergie d'activation plus importante ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 17,8$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger = 16,7$  kcal/mol) et conduit naturellement au complexe oxo. La formation de ce dernier n'apparaît pas favorable énergétiquement, ce qui est en accord avec le fait qu'aucun complexe oxo n'ait été isolé à partir de complexes de samarium (II), quelle que soit la taille et la flexibilité des ligands utilisés. L'intermédiaire oxo peut alors réagir avec un second  $\text{CO}_2$  et former le complexe carbonate correspondant. La barrière d'activation calculée pour cette dernière étape est raisonnable ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 16,9$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger = 5,4$  kcal/mol) et la formation du carbonate est largement exothermique.

La structure optimisée pour le complexe oxo **XVII-GC** est représentée sur la Figure III-12. Comme pour le complexe oxo d'uranium (IV) caractérisé par Ephritikhine, la géométrie autour de l'oxygène est linéaire ( $\text{Sm-O-Sm} = 177,7^\circ$ ). Les ligands  $\text{Cp}^*$  des deux samariums s'orientent de sorte à limiter les interactions stériques entre les groupements méthyles.

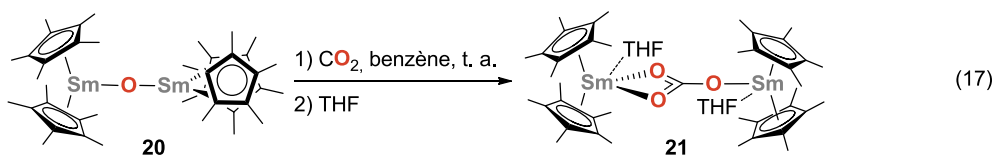


**Figure III-12.** Vue de la structure optimisée de l'intermédiaire oxo **XVII-GC**. Les principales charges NPA sont indiquées sur la partie droite. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des  $\text{Cp}^*$  ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques :  $\text{Sm1-O1}$ , 2,130 Å ;  $\text{Sm2-O1}$ , 2,131 Å ;  $\text{Sm1-O1-Sm2}$ ,  $177,7^\circ$ .

Ce mécanisme a été testé expérimentalement par Evans. Pour cela, une solution de benzène contenant le complexe oxo **20** a été mise en présence de  $\text{CO}_2$  (Eq. (17)).<sup>88</sup> Après une heure à

<sup>88</sup> Synthèse du complexe oxo : Evans, W. J.; Grate, J. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 405-409.

température ambiante, la formation d'un complexe carbonate (**21**) a bien été observée, confirmant ainsi la dernière étape du mécanisme.



Pour en revenir à notre question initiale concernant la formation privilégiée de l'oxalate observée par Evans à partir du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ , ce dernier mécanisme peut être exclu car les énergies d'activation mises en jeu sont supérieures à celle calculées pour les deux premiers mécanismes et le rendent non compétitif. Ces résultats découlent de la déstabilisation du complexe oxo causée par la gêne stérique entre les ligands. Il est intéressant de noter à ce propos que c'est un mécanisme analogue à celui-ci qui a été retenu pour expliquer la formation du thiocarbonate **17** lorsque le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  est mis en présence de COS. Dans ce cas, l'intermédiaire est un complexe thio dans lequel la distance entre les deux samariums est plus grande.

### III-5. Conclusion

Nous nous sommes intéressés à la réactivité d'un complexe divalent de samarium, le  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ , vis-à-vis du dioxyde de carbone. Le mécanisme mis en jeu fait intervenir une première étape de réduction monoélectronique du  $\text{CO}_2$  par un samarium. Cette étape est suivie d'une seconde réduction monoélectronique par un autre samarium et conduit à la formation d'un intermédiaire bimétallique ponté par un fragment ( $\text{CO}_2^{2-}$ ).

A partir de cet intermédiaire  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{OCO}^2)-\text{Sm}^{\text{III}}]$ , trois chemins réactionnels ont été envisagés. Les deux premiers correspondent à l'approche d'un second  $\text{CO}_2$  et conduisent à la formation d'un oxalate et d'un carbonate, respectivement. Le dernier chemin réactionnel correspond lui aussi à la formation d'un carbonate mais passe intermédiairement par un complexe oxo. Les énergies d'activation qu'il met en jeu sont relativement importantes et suffisent à l'éliminer.

En revanche, la discrimination entre les deux premiers mécanismes est plus subtile. Ils requièrent tous les deux des énergies d'activation faibles, en deçà de la barre d'erreur de notre méthodologie ( $< 5$  kcal/mol). Dans ces conditions, il ne nous est pas possible de prédire, *a priori*, lequel de l'oxalate ou du carbonate sera observé. Nous savons, grâce aux travaux

d'Evans, que l'oxalate est le seul produit qui se forme au cours de la réaction. Ce dernier étant le produit le plus favorable thermodynamiquement, nous avons dans un premier temps envisagé que la réaction soit sous contrôle thermodynamique. Toutefois, la formation du carbonate étant largement exothermique ( $\Delta G_{gaz} = -32,5$  kcal/mol et  $\Delta H_{gaz} = -29,0$  kcal/mol), il paraît peu probable que ce processus puisse être réversible dans les conditions expérimentales, ce qui exclut alors un tel contrôle. Il est donc vraisemblable que la formation de l'oxalate soit sous contrôle cinétique, mais que la précision de notre méthodologie (DFT, absence de solvation ?) soit insuffisante pour estimer correctement les énergies d'activation.

## IV- Réactivité des Lanthanides (II) vis-à-vis de la Pyridine

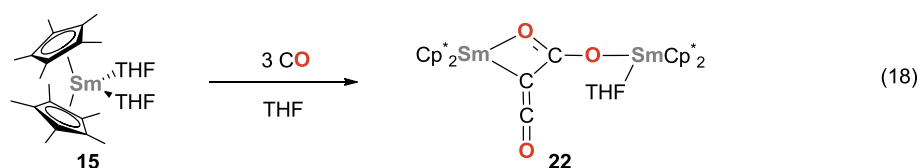
Outre leur réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone, les complexes divalents de samarium offrent également de nombreuses possibilités en termes de réduction de molécules insaturées, telles que les dérivés d'imes ou les hétérocycles aromatiques.

Le travail présenté dans cette partie concerne la réactivité de ces espèces vis-à-vis de la pyridine et de l'acridine. Il est constitué de plusieurs études, expérimentales et théoriques, menées conjointement. Les résultats expérimentaux concernant la pyridine sont le fruit de travaux réalisés par François Nief et William Evans. Ces résultats nous ont amenés à entreprendre une étude théorique de ces systèmes, laquelle a été effectuée en étroite collaboration avec Laurent Maron. Enfin, les résultats expérimentaux concernant l'acridine ont été obtenus au sein du laboratoire, sous la direction de François Nief.

### IV-1. Contexte Expérimental

#### IV-1. a) Travaux Historiques

Evans publie, dès les années 80, des exemples originaux de réduction de molécules insaturées à l'aide du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  (**15**). Ces travaux mettent en exergue une réactivité particulière du samarium (II), parfois sans équivalent en chimie organométallique. L'exemple le plus significatif est sans doute l'homologation du monoxyde de carbone CO par le complexe **15** (Eq. (18)).<sup>89</sup>

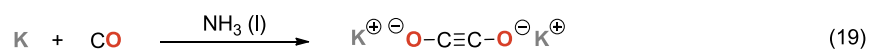


L'originalité de cette réaction réside dans la formation préférentielle d'un complexe bimétallique portant un pont cééno-carboxylate incorporant trois unités CO (**22**). La formation du pont découle formellement de deux réductions monoélectroniques et d'un couplage CC. Bien qu'un dérivé analogue ait été obtenu récemment à partir d'un complexe trivalent de lanthane,<sup>90</sup> des exemples d'activation de CO impliquant une rupture totale de la triple liaison restent extrêmement rares.<sup>91</sup>

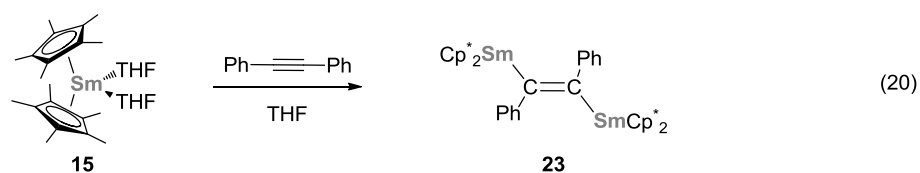
<sup>89</sup> Evans, W. J.; Grate, J. W.; Hughes, L. A.; Zhang, H.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3728-3730.

<sup>90</sup> Evans, W. J.; Lee, D. S.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14176-14184.

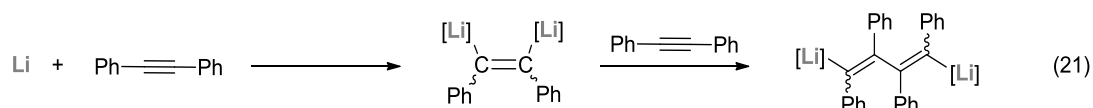
A titre de comparaison, le potassium solide réagit avec le monoxyde de carbone pour former l'éthynediolate K-OCCO-K (Eq. (19)).<sup>92</sup>



La réduction du diphénylacétylène conduit elle aussi à un complexe bimétallique portant un pont dianionique (**23**), correspondant la réduction biélectronique de la triple liaison en double liaison (Eq. (20)).<sup>93</sup>



A nouveau, la réactivité du samarium (II) s'avère différente de celle des alcalins. Pour ces derniers, la réaction se poursuit par l'insertion d'un second diphénylacétylène dans une des deux liaisons C-Li (Eq. (21)).<sup>94</sup>



Depuis ces travaux, plusieurs équipes se sont penchées sur la question de la réactivité des complexes de lanthanides divalents vis-à-vis de dérivés insaturés. A défaut de pouvoir tous les détailler, nous avons choisi de nous concentrer ici sur la réduction de carbodiimines et d'hétérocycles aromatiques, en rapport avec nos travaux.

#### IV-1. b) Réduction de Carbodiimines

Le premier exemple de réduction d'une carbodiimine par un complexe de lanthanide (II) remonte à 2004. A cette époque, Shen décrit la formation de complexes bimétalliques pontés

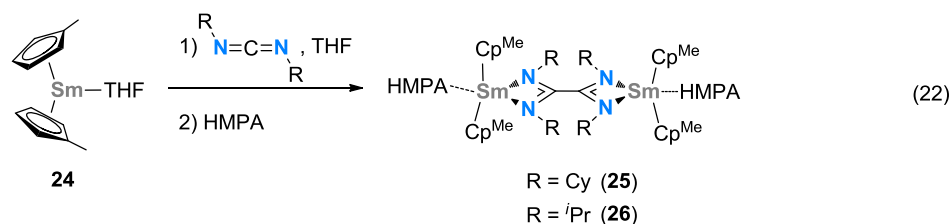
<sup>91</sup> Cyclotri- et cyclotetramérisation de CO par l'uranium (III), sans rupture de la liaison CO : (a) Summerscales, O. T.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Green, J. C.; Hazari, N. *Science* **2006**, *311*, 829-831. (b) Summerscales, O. T.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Green, J. C.; Hazari, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602-9603.

<sup>92</sup> (a) Travaux historiques : Liebig, J. *Liebigs Ann.* **1834**, *11*, 182-189. (b) Détermination de la structure : Weiss, E.; Büchner, W. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1121-1127.

<sup>93</sup> Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401-1403.

<sup>94</sup> Smith, L. I.; Hoehn, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1184-1187.

par un ligand oxalamidino (**25** et **26**) à partir d'un précurseur de samarium (II) portant des ligands de type cyclopentadiényle substitués (Eq. (22)).<sup>95</sup>



Cette réactivité diffère de celle rencontrée avec le dioxyde de carbone (*cf.* partie III), alors même que ces composés sont isoélectroniques. Dans le cas des carbodiimines, il semblerait que chaque dérivé puisse être réduit indépendamment et que les radicaux ainsi formés soient suffisamment persistants pour se coupler (Schéma IV-1, partie droite). Dans le cas du dioxyde de carbone, aucun couplage radicalaire n'est observé. Au lieu de cela, il se forme un intermédiaire portant un pont dianionique ( $\text{CO}_2^{2-}$ ) qui, après réaction avec un second fragment  $\text{CO}_2$ , conduit à l'oxalate (analogue oxygéné de l'oxalamidinate) (Schéma IV-1, partie gauche ; *cf.* partie III). Une explication plausible à cette différence repose sur de simples considérations stériques. En effet, les azotes des carbodiimines sont substitués par des groupements encombrants qui limitent l'approche d'un second samarium et excluent un mécanisme similaire à celui impliqué dans le cas du dioxyde de carbone.

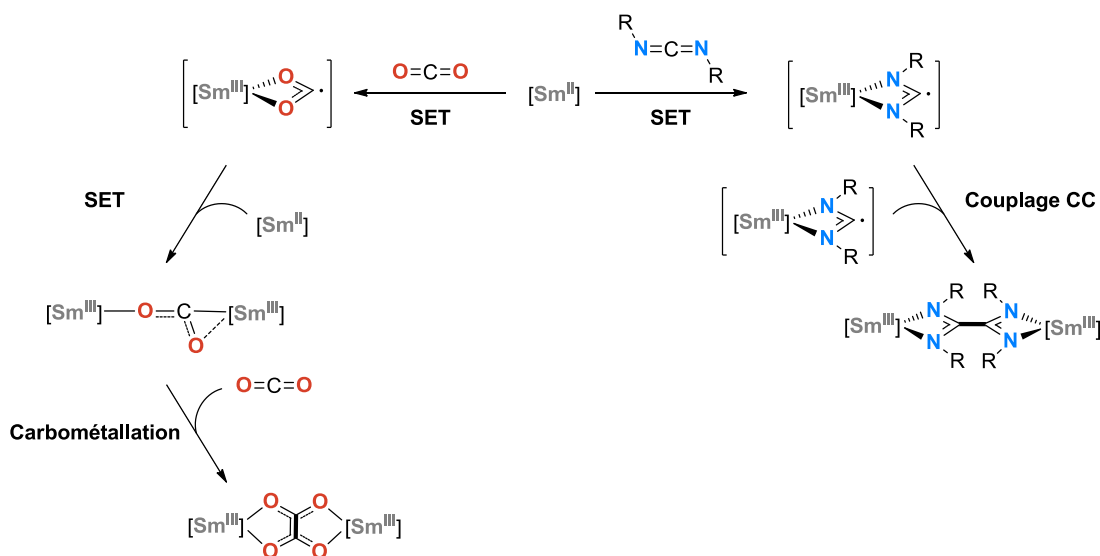


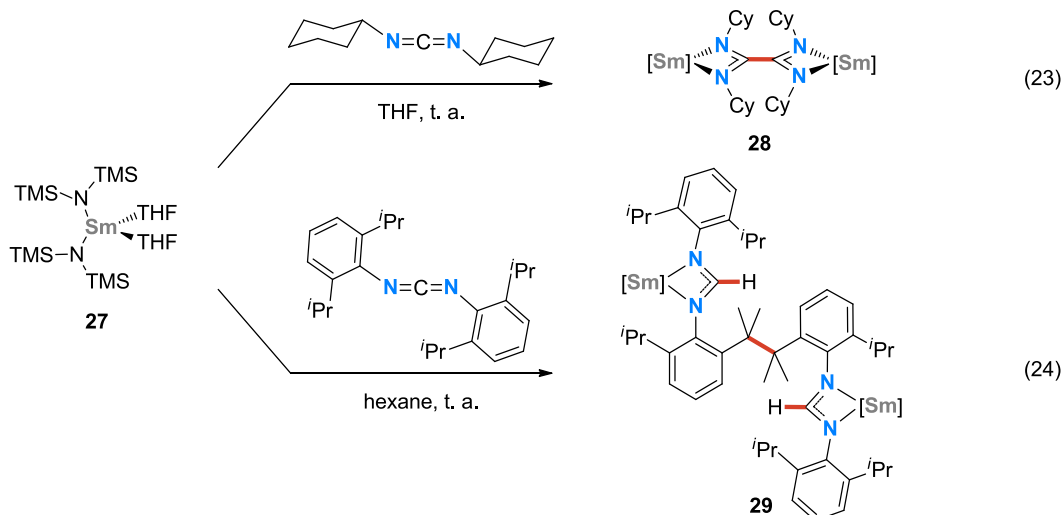
Schéma IV-1. Mécanismes impliqués dans la réduction du  $\text{CO}_2$  et de carbodiimines.

<sup>95</sup> Deng, M.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2004**, 2742-2743.

Plus récemment, Deacon et Junk se sont intéressés au contrôle stérique de cette réaction dans le cas de complexes de samarium (II) coordonnés par des ligands azotés. Ils ont examiné l'influence des substituants des carbodiimines (Eq. (23) et (24))<sup>96</sup> ainsi que celle de l'encombrement stérique des ligands portés par le samarium (Eq. (25) et (26)).<sup>97</sup>

Dans le cas de ligands amidures peu encombrés, la taille des substituants portés par le dérivé carbodiimine gouverne la nature du produit final. Les deux exemples représentés ci-dessous permettent d'illustrer ce contrôle :

- la réduction de la dicyclohexylcarbodiimine conduit à la formation d'un complexe ponté présentant un ligand oxalamidino, similaire aux produits décrits par Shen (**28**, Eq. (23)),
- la réduction de la diisopropyl-diphenylcarbodiimine conduit à un couplage entre deux carbones méthiniques portés par les groupes phényles (**29**, Eq. (24)).



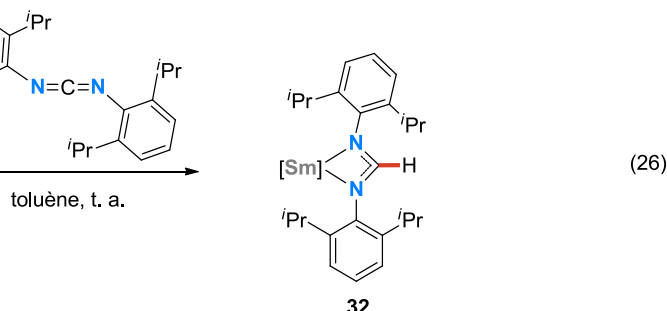
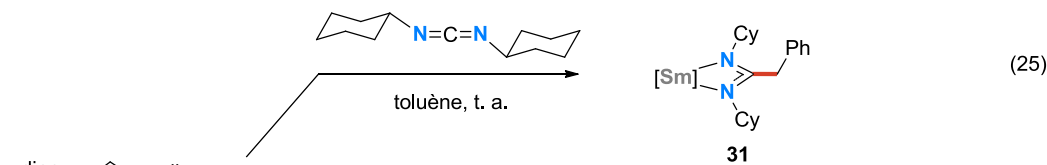
L'encombrement stérique plus important dans le second exemple semble empêcher l'approche d'un intermédiaire radicalaire au niveau du carbone central et donc la formation d'un dérivé oxalamidinate. En revanche, la présence d'*iso*-propyles offre une nouvelle possibilité de couplage en permettant un transfert intramoléculaire de H<sup>•</sup> sur le carbone central. Ce processus conduit à formation du dérivé diformamidinate observé.

Dans le cas de complexes de samarium (II) plus encombrés, les auteurs ont constaté la formation de nouveaux produits diformamidinates (**31** et **32**, Eq. (25) et (26)). Mais contrairement à **29**, ces complexes sont monométalliques, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas donné

<sup>96</sup> Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Wang, J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10022-10030.

<sup>97</sup> Cole, M. L.; Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Polo-Cerón, D.; Wang, J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6732-6738.

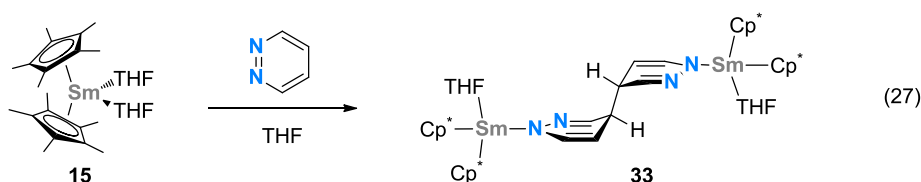
lieu à un couplage entre deux unités  $[\text{Sm}-(\text{RNCNR}^*)]$ . Au lieu de cela, l'intermédiaire radicalaire a réagi avec le solvant (toluène) pour former un dérivé soit benzylamidinate soit formamidinate, en fonction des substituants portés par la carbodiimine.



En conclusion, ces travaux mettent en évidence la possibilité de gouverner la réactivité de l'intermédiaire radicalaire  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{RNCNR}^*)]$ , formé par réduction d'une carbodiimine par un complexe de samarium (II), en jouant sur les propriétés stériques des carbodiimines ainsi que des ligands portés par le métal.

#### IV-1. c) Réduction d'Hétérocycles Aromatiques

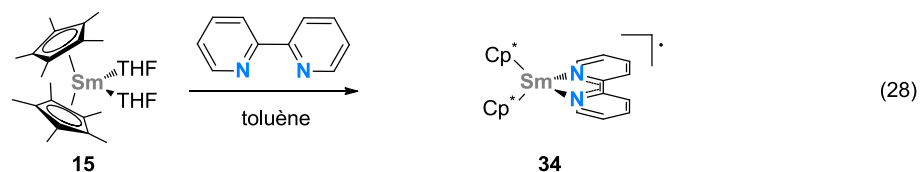
La réactivité des complexes de lanthanides (II) vis-à-vis d'hétérocycles aromatiques a aussi fait l'objet de nombreuses études. Dès les années 80, les travaux d'Evans font état de la possibilité de coupler deux cycles pyrazines par réduction de ces derniers en présence de samarium (II) (Eq. (27)).<sup>98</sup>



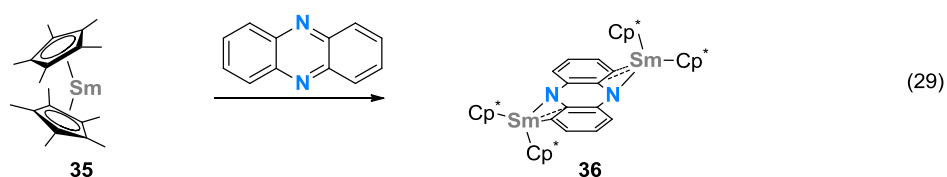
Dans les mêmes conditions, la réduction de la bipyridine ne conduit pas à un produit de couplage mais à un adduit  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{bipy}^*)]$  dans lequel un électron a été transféré du métal à une orbitale  $\pi^*$  centrée sur la bipyridine (**34**, Eq. (28)).<sup>98</sup>

<sup>98</sup> Evans, W. J.; Drummond, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329-3335.

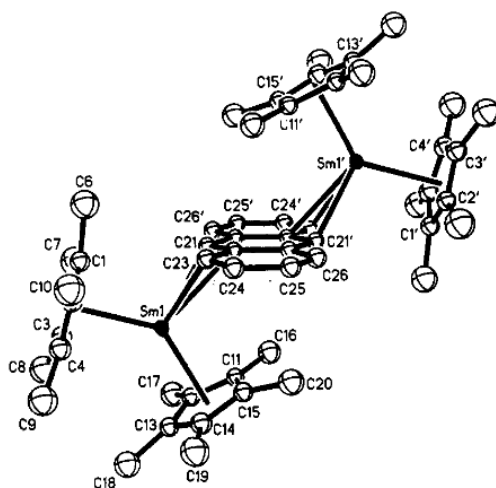




Le complexe désolvaté  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$  (**35**) réduit la phénazine en formant un complexe bimétallique ponté par un ligand dianionique (**36**, Eq. (29)), dans lequel chaque samarium a donné un électron au cycle aromatique.<sup>99</sup>



Cette réactivité est comparable à celle observée dans le cas des alcynes (*cf.* Eq. (20)) et des cycles aromatiques. En particulier, la structure chaise de **36** est similaire à celle obtenue lors de la réduction de l'anthracène (Figure IV-1).



**Figure IV-1.** Structure cristallographique du complexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]_2\text{-}\mu\text{-C}_{14}\text{H}_{10}$ .<sup>99</sup> Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

Cet ensemble de résultats illustre bien la variété de produits accessibles lors de la réduction d'un hétérocycle aromatique par le decaméthyl-samarocène.

Parallèlement à ces travaux, les résultats obtenus par Andersen ont mis en évidence une réactivité similaire du decaméthyl-ytterbocène, **37**.

<sup>99</sup> Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2600-2608.

Quelques réactions décrites par son équipe sont rassemblées sur le Schéma IV-2.<sup>100</sup>

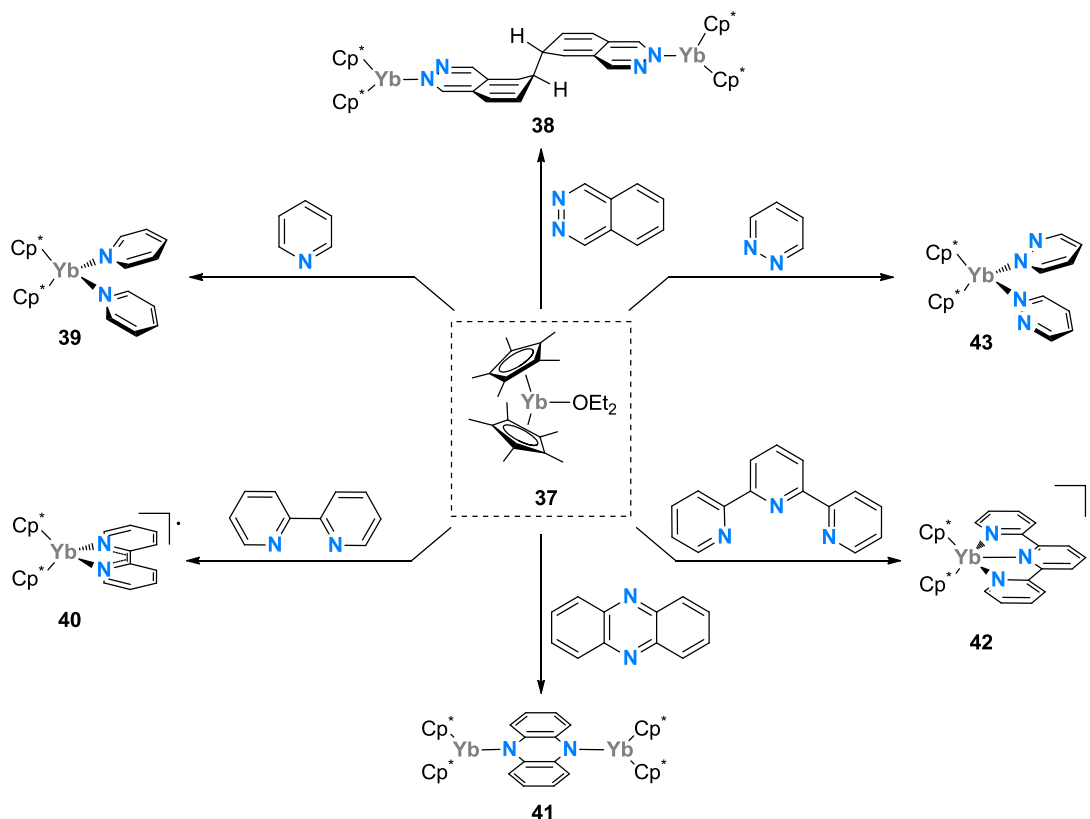


Schéma IV-2. Réactivité du decaméthyl-ytterbocène vis-à-vis d'hétérocycles aromatiques.

L'ytterbium transfère un électron à la bipyridine et à la terpyridine tandis qu'il forme un complexe bimétallique ponté par un ligand dianionique en présence de la phénazine. Jusque-là, le decaméthyl-samarocène et le decaméthyl-ytterbocène affichent une réactivité similaire. En revanche, l'ytterbium (II) ne réduit pas la pyrazine (**43**) mais couple la phthalazine (**38**).

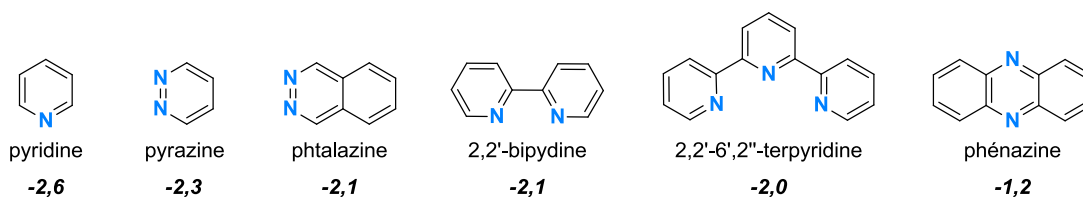


Schéma IV-3. Potentiels de réduction (en V *vs* SCE) mesurés dans le DMF.<sup>101</sup>

<sup>100</sup> (a) Schultz, M.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2001**, *21*, 460-472. (b) Berg, D. J.; Boncella, J. M.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 4622-4631.

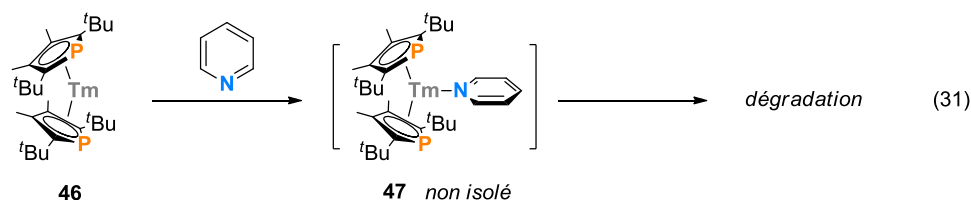
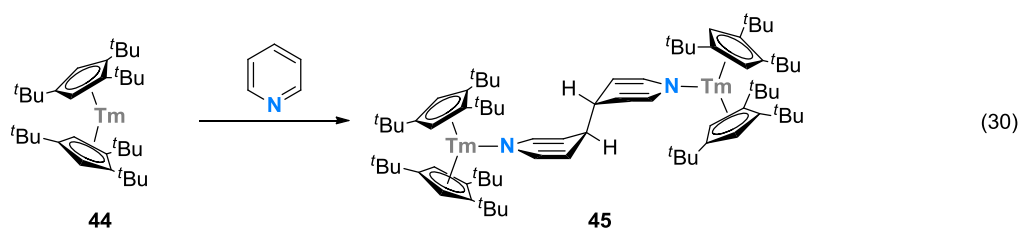
<sup>101</sup> (a) Saji, T.; Aoyagui, S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *58*, 401-410. (b) Maruyama, M.; Murakami, K. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *102*, 221-235.

Ces observations sont en accord avec le caractère moins réducteur de l'ytterbium (II) par rapport au samarium (II) et soulignent la corrélation qui existe entre la réactivité observée et le potentiel redox de l'hétérocycle considéré (Schéma IV-3).

En conclusion, nous avons vu que la réduction d'un substrat insaturé par un complexe divalent de samarium ou d'ytterbium peut conduire à la formation de divers produits. Le contrôle de cette réactivité passe soit par le choix du substrat, soit par le choix des ligands portés par le métal.

#### IV-2. Réduction de la Pyridine : un Exemple de Réactivité Contrôlée

Des travaux récents ont mis en évidence une différence de réactivité intéressante entre deux complexes organométalliques de thulium (II), à savoir le  $\text{Cp}^{\text{tBu}}_2\text{Tm}$  (**44**) et le  $\text{Dtp}_2\text{Tm}$  (**46**), vis-à-vis de la pyridine.<sup>102</sup> En effet, si la dissolution de **44** dans la pyridine conduit instantanément à la formation du complexe bimétallique attendu<sup>103</sup> (**45**, Eq. (30)), la dissolution de **46** conduit, dans les mêmes conditions, à la formation de produits de dégradation non identifiables (Eq. (31)). Bien qu'aucun complexe n'ait pu être isolé, le suivi de la réaction par RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ) permet aux auteurs de postuler la formation d'un adduit  $[\text{Tm}^{\text{II}}(\text{py})]$  tel que **47**.

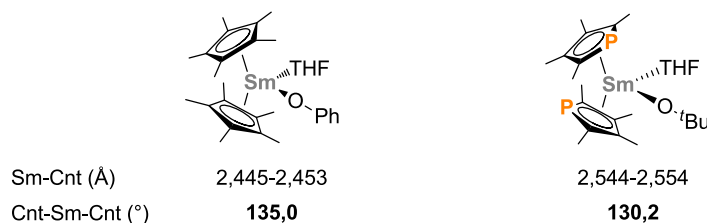


<sup>102</sup> Jaroschik, F.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Ricard, L. *Organometallics* **2007**, 26, 3552-3558.

<sup>103</sup> La réduction de la pyridine par  $\text{TmI}_2$  conduit au complexe  $[\text{TmI}_2(\text{py})_4]_2 \cdot (\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10})$ : Fedushkin, I. L.; Nevodchikov, V. I.; Bochkarev, M. N.; Dechert, S.; Schumann, H. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 154-159.

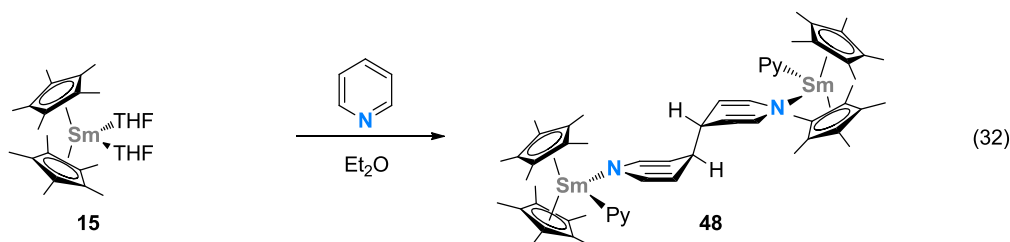
Par ailleurs, les auteurs établissent, sur la base d'une comparaison entre les structures cristallographiques des complexes  $\text{Cp}^{\text{ttt}}_2\text{TmI}$ ,<sup>37</sup>  $\text{Dtp}_2\text{TmI}$ ,  $\text{Cp}^{\text{ttt}}_2\text{Tm}(\text{THF})$ <sup>37</sup> et  $\text{Dtp}_2\text{Tm}(\text{THF})$ <sup>36</sup> que les ligands  $\text{Cp}^{\text{ttt}}$  et  $\text{Dtp}$  présentent un encombrement stérique comparable. Il semblerait donc que la différence de réactivité décrite ici soit le fruit d'un contrôle électronique et non stérique des ligands.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'influence des ligands, la réactivité de complexes analogues de samarium (II) a été examinée au sein de notre groupe ainsi que celui d'Evans. Deux ligands ont été considérés : le pentaméthyl-cyclopentadiényle ( $\text{Cp}^*$ ) d'une part et le tétraméthyl-phospholyle ( $\text{Tmp}$ ) d'autre part. Tout comme pour le  $\text{Cp}^{\text{ttt}}$  et le  $\text{Dtp}$ , ces deux ligands présentent un encombrement stérique similaire (*cf.* paramètres structuraux des complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})(\text{OPh})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}(\text{THF})(\text{O}^t\text{Bu})$  présentés sur le Schéma IV-4).



**Schéma IV-4.** Paramètres structuraux de  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})(\text{OPh})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}(\text{THF})(\text{O}^t\text{Bu})$ .<sup>104,105</sup>

La réaction de **15** en présence de pyridine, dans l'éther diéthylique, conduit immédiatement au produit de couplage **48** (Eq. (32)).

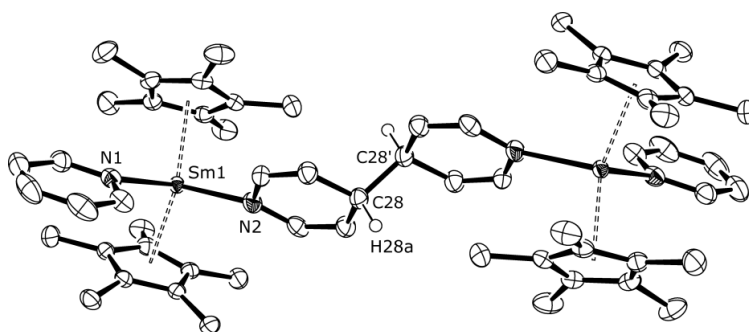


Des cristaux de **48** ont été obtenus par le groupe d'Evans (Figure IV-2). La structure cristallographique fait apparaître un centre d'inversion au milieu de la liaison C28-C28'. La présence de cet élément de symétrie impose une conformation *anti* aux hydrogènes portés par ces carbones, similaire à celle observée pour **45** ainsi que pour  $[\text{TmI}_2(\text{py})_4]_2-(\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10})$ . Chaque samarium est lié à un azote du pont  $\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  ( $\text{Sm1-N2} = 2,330 \text{ \AA}$ ) et se trouve

<sup>104</sup> Evans, W. J.; Miller, K. A.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 424-429.

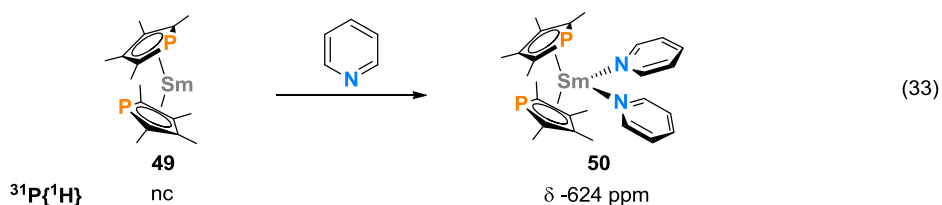
<sup>105</sup> Barbier-Baudry, D.; Heiner, S.; Kubicki, M. M.; Vigier, E.; Visseaux, M.; Hafid, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4207-4210.

solvaté par une seconde molécule de pyridine ( $\text{Sm1-N1} = 2,547 \text{ \AA}$ ). L'écart important entre les deux distances Sm-N reflète l'existence de deux « types » de liaison : la première distance Sm-N est caractéristique d'une liaison  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-amidure}]$  ( $\text{Sm-N} = 2,331 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})(\text{NHPh})$ )<sup>106</sup> tandis que la seconde est caractéristique d'une liaison dative  $[\text{Sm}^{\text{II}} \leftarrow \text{azabenzène}]$  ( $\text{Sm-N} = 2,562\text{-}2,581 \text{ \AA}$  dans  $[(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})\text{SmCl}_2]_2(\mu\text{-Cl}_2)$ ).<sup>107</sup> Ainsi, l'analyse de la structure de **48** permet, à elle seule, de mettre en évidence l'oxydation des deux atomes de samarium. De plus, les distances Sm-Cnt sont dans la gamme des valeurs associées au samarium (III) ( $\text{Sm-Cnt} = 2,43\text{-}2,47 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{I})(\text{THF})$  *vs*  $\text{Sm-Cnt} = 2,591\text{-}2,601 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ ).<sup>33,108</sup>



**Figure IV-2.** Structure cristallographique du complexe **48**. Les atomes d'hydrogène (sauf H28a et H28a') ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques :  $\text{Sm1-Cnt}$ ,  $2,472\text{-}2,474 \text{ \AA}$  ;  $\text{Sm1-N1}$ ,  $2,547 \text{ \AA}$  ;  $\text{Sm1-N2}$ ,  $2,330 \text{ \AA}$  ;  $\text{Sm1-C}(\text{moyenne})$ ,  $2,75 \text{ \AA}$  ;  $\text{C28-C28'}$ ,  $1,559 \text{ \AA}$  ;  $\text{N1-Sm1-N2}$ ,  $97,5^\circ$  ;  $\text{Cnt-Sm1-Cnt}$ ,  $136,1^\circ$ .

La dissolution du complexe  $\text{Tmp}_2\text{Sm}$  (**50**) dans la pyridine conduit à la formation d'un adduit dans lequel le samarium se trouve coordonné par deux molécules de solvant (Eq. (33)).

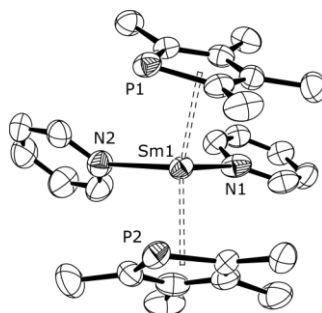


<sup>106</sup> Evans, W. J.; Kociok-Koehn, G.; Leong, V. S.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3592-3600.

<sup>107</sup> Kepert, C.; Lu, W.; Skelton, B.; White, A. *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 365-384.

<sup>108</sup> Evans, W. J.; Grate, J. W.; Levan, K. R.; Bloom, I.; Peterson, T. T.; Doedens, R. J.; Zhang, H.; Atwood, J. L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3614-3619.

Des cristaux de **50** ont été obtenus (Figure IV-3). Les distances Sm-N sont typiques de liaisons datives [Sm<sup>II</sup> ← azabenzène] (Sm-N = 2,708 Å dans SmI<sub>2</sub>(3,5-diméthylpyridine)<sub>4</sub>).<sup>109</sup>



**Figure IV-3.** Structure cristallographique du complexe **50**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Sm1-N1, 2,644 Å ; Sm1-N2, 2,688 Å ; Sm1-P1, 3,043 Å ; Sm1-P2, 3,046 Å ; Sm1-C<sub>nt</sub>, 2,641-2,646 Å ; Sm1-C (moyenne), 2,93 Å ; N1-Sm1-N2, 85,8° ; C<sub>nt</sub>-Sm1-C<sub>nt</sub>, 137,9°.

Le spectre RMN <sup>31</sup>P de **50** fait apparaître un singulet large dans la zone des déplacements chimiques caractéristiques du Sm<sup>II</sup> ( $\delta$  = -624 ppm pour **50** vs  $\delta$  = -580 ppm pour Tmp<sub>2</sub>Sm(THF)<sub>2</sub> dans le THF).<sup>110</sup> L'ensemble de ces résultats est donc en accord avec une coordination simple de la pyridine sur le samarium, sans oxydation de ce dernier.

Ainsi, la tendance initialement observée avec le thulium (II) l'est aussi avec le samarium (II). Dans les deux cas, la complexation du métal par des ligands de type phospholyne rend le complexe moins réducteur que son analogue portant des ligands de type cyclopentadiényle. Autrement dit, la nature des ligands influence la réactivité redox du complexe résultant. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, ce contrôle ne peut pas s'expliquer par de simples considérations stériques, comme il est d'usage en chimie organolanthanidique. Est-il alors raisonnable de considérer que ce contrôle puisse être d'origine électronique ? Le cas échéant, comment un modèle de liaison lanthanide-ligand purement ionique, aujourd'hui en vigueur, permettrait-il de l'expliquer ? C'est pour tenter de répondre à ces questions que nous avons entrepris une étude théorique de ces systèmes, dont les résultats font l'objet des paragraphes suivants.

<sup>109</sup> Maunder, G. H.; Sella, A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 63-68.

<sup>110</sup> Nief, F.; Mathey, F. *Synlett* **1991**, *10*, 745-746.

## IV-3. Etude Théorique du Transfert Monoélectronique

IV-3. a) Considérations Préalables

L'influence des propriétés stériques des ligands sur la réactivité d'un complexe de lanthanide (II) est un fait bien établi. Pour cette raison, il nous a semblé nécessaire de considérer les ligands expérimentaux dans leur intégralité au cours de nos calculs. Dans le cas du samarium, cela n'a pas posé de problème. En revanche, dans le cas du thulium, la taille des ligands ( $\text{Cp}^{\text{III}}$  et  $\text{Dtp}$ ) rend le calcul des fréquences de vibration inaccessible. En première approximation, nous avons donc remplacé ces ligands par les ligands parents  $\text{Cp}^*$  et  $\text{Tmp}$ . Les résultats ainsi obtenus seront tout de même comparés à ceux obtenus avec les ligands réels mais dans ce cas, la discussion se limitera à la comparaison des énergies électroniques. Les complexes considérés au cours de cette étude sont rassemblés sur le Schéma IV-5.

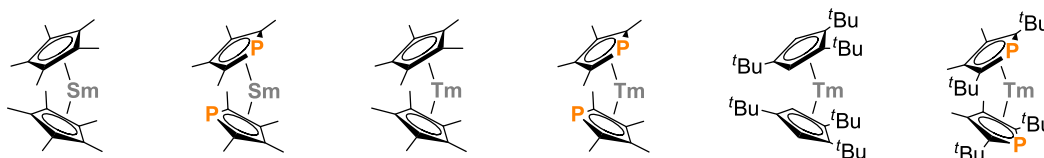
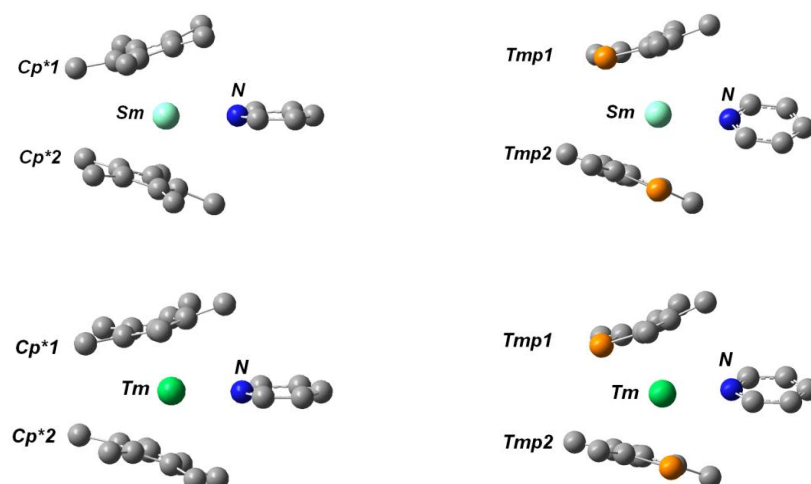


Schéma IV-5. Complexes modèles.

IV-3. b) Coordination de la Pyridine

La première étape de l'étude concerne la coordination de la pyridine sur chacun des complexes modèles. Les structures optimisées, obtenues en modélisant le lanthanide par un pseudopotentiel « petit cœur », sont représentées sur la Figure IV-4. Le Tableau IV-1 regroupe quelques distances de liaison et angles caractéristiques.

Les distances Ln-N sont toutes caractéristiques de liaisons  $[\text{Ln}^{\text{II}} \leftarrow \text{azabenzène}]$  ( $\text{Sm-N} = 2,661\text{-}2,720 \text{ \AA}$  et  $\text{Tm-N} = 2,512\text{-}2,550 \text{ \AA}$ ), indiquant que le transfert électronique n'est pas induit par la coordination de la pyridine. Cette distance est légèrement plus courte dans le cas des complexes portant des ligands  $\text{Cp}^*$ , ce qui pourrait être en lien avec une plus grande acidité de Lewis du métal. Cette interprétation est en accord avec l'évolution des charges NPA calculées pour les complexes divalents non solvatés (charges NPA sur le métal : 1,408 dans  $\text{SmCp}_2^*$  vs 1,175 dans  $\text{SmTmP}_2$  ; 1,423 dans  $\text{TmCp}_2^*$  vs 1,055 dans  $\text{TmTmP}_2$ ) mais en contradiction avec le caractère moins donneur des ligands phospholyles (*cf.* discussion V-2).



**Figure IV-4.** Vues des structures optimisées de :  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$  (en haut, à gauche),  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{py})$  (en haut, à droite),  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}-(\text{py})$  (en bas, à gauche) et  $\text{Tmp}_2\text{Tm}-(\text{py})$  (en bas, à droite).

Distances (Å) et Angles (°)	$\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$	$\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{py})$	$\text{Cp}^*_2\text{Tm}-(\text{py})$	$\text{Tmp}_2\text{Tm}-(\text{py})$
Cnt(1)-Ln	2,519	2,572	2,400	2,463
Cnt(2)-Ln	2,519	2,586	2,403	2,448
Ln-N	2,661	2,720	2,512	2,550
Cnt(1)-Ln-Cnt(2)	146,5	143,7	147,2	144,7

**Tableau IV-1.** Paramètres géométriques calculés pour les complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$ ,  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{py})$ ,  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}-(\text{py})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Tm}-(\text{py})$ .

L'angle Cnt-Ln-Cnt varie très peu, quel que soit le ligand ou le lanthanide considéré (Cnt-Ln-Cnt = 143,7 à 147,2°). La seule différence éventuellement significative entre les complexes  $\text{LnCp}^*_2$  et  $\text{LnTmp}_2$  se situe au niveau de la symétrie des complexes résultants. En effet, le ligand  $\text{Cp}^*$  étant plus symétrique que le Tmp, les complexes de coordination auxquels il conduit sont également plus symétriques (on remarque la présence d'un axe  $\text{C}_2$  passant par le métal et la pyridine dans le cas des complexes  $\text{LnCp}^*_2$ ).

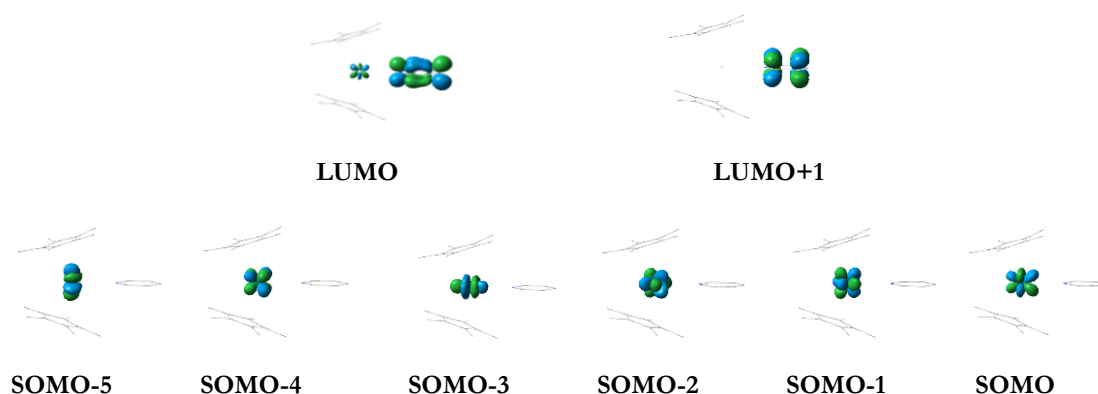
#### IV-3. c) Cas du Samarium (II)

Le samarium (II) comptant 6 électrons  $4f$  non appariés, son oxydation en samarium (III) ne s'accompagne pas d'un changement de multiplicité de spin. Au cours de l'étude sur la réduction du  $\text{CO}_2$ , nous avons vu qu'une déformation de la géométrie du substrat permettait



d'induire le transfert électronique du centre métallique vers une orbitale vacante de ce dernier. Cependant, nous n'avons trouvé aucune déformation équivalente dans le cas de la pyridine.

L'état fondamental des complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{py})$ , optimisés au niveau DFT, est  $4f^6\pi_{py}^{*0}$ , c'est-à-dire que le samarium reste au degré d'oxydation II. Les orbitales de Kohn-Sham obtenues pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$  sont représentées sur la Figure IV-5 (les orbitales du complexes  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{py})$  sont identiques).



**Figure IV-5.** Spinorbitales  $\alpha$  (Kohn-Sham) du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$ .

La Figure IV-6 regroupe les principales charges NPA ainsi que la densité de spin de Mulliken calculée pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$ . Le samarium est naturellement chargé positivement, tandis que l'azote et le carbone en para de la pyridine sont chargés négativement. Toutefois, les valeurs trouvées sur ces deux atomes sont semblables à celles calculées pour la pyridine seule (charges NPA : sur N, -0,45 ; sur  $\text{C}_{\text{para}}$ , -0,21) et confirment que la coordination de la pyridine au samarium n'a pas affecté sa structure électronique.



**Figure IV-6.** Charges NPA (à gauche) et densité de spin de Mulliken (à droite) calculées pour  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

Afin d'estimer le coût énergétique associé au transfert d'un électron du samarium (II) vers une orbitale vacante de la pyridine, nous nous sommes appuyés sur un cycle thermodynamique (Schéma IV-6) constitué de trois étapes élémentaires :

- une première étape d'échange de ligands entre la pyridine et le dioxyde de carbone,
- une seconde étape correspondant à la réduction du dioxyde de carbone,
- enfin, une dernière étape d'échange de ligands entre le dioxyde de carbone et la pyridine.

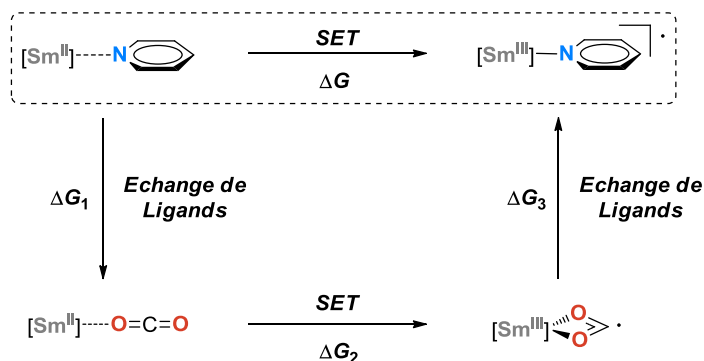


Schéma IV-6. Cycle thermodynamique.

Cette procédure donne indirectement accès à l'énergie de réduction monoélectronique de la pyridine. Pour cela, il suffit de calculer les deux premières étapes à l'aide d'un pseudopotentiel « petit cœur » et la dernière à l'aide d'un pseudopotentiel « grand cœur ». L'utilisation du pseudopotentiel « grand cœur » adapté au degré d'oxydation III du samarium permet d'optimiser la géométrie du complexe  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{py}^{\bullet})]$ , que nous n'avons pas réussi à localiser avec un pseudopotentiel « petit cœur ». D'après ce cycle thermodynamique, la différence d'enthalpie libre entre ce complexe et le complexe de départ  $[\text{Sm}^{\text{II}}-(\text{py})]$  vaut  $\Delta G^{\text{cycle}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$ .

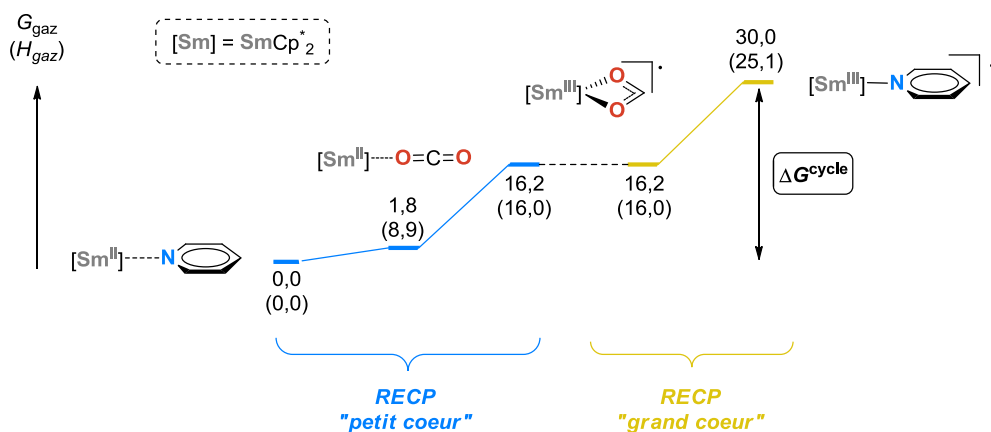
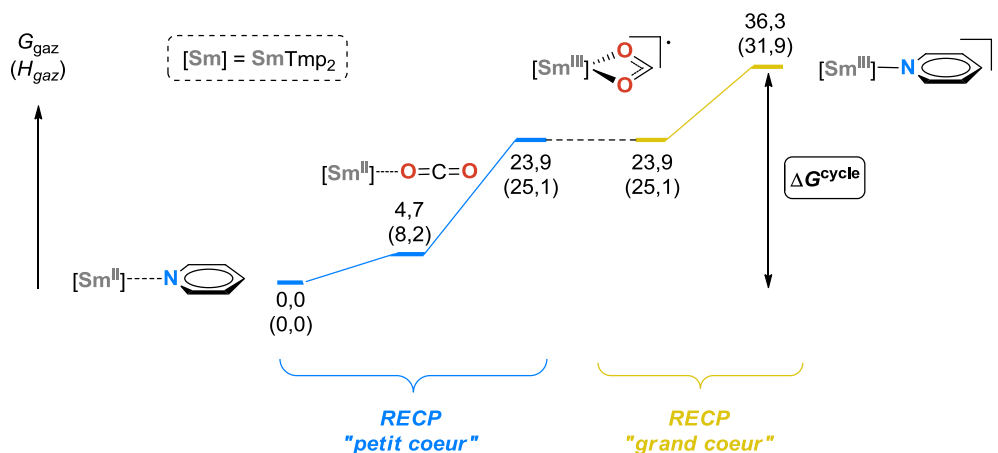


Schéma IV-7. Réduction monoélectronique de la pyridine par le complexe  $\text{SmCp}^*_2$ .

Le Schéma IV-7 présente les résultats obtenus à partir du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$ . La réduction de la pyridine est calculée comme étant endothermique et endergonique ( $\Delta H^{\text{cycle}} = 25,1$  kcal/mol et  $\Delta G^{\text{cycle}} = 30,0$  kcal/mol). Les résultats obtenus à partir du complexe  $\text{Tmp}_2\text{Sm}$  sont présentés sur le Schéma IV-8. A nouveau, la réduction de la pyridine est calculée comme étant endothermique et endergonique ( $\Delta H^{\text{cycle}} = 31,9$  kcal/mol et  $\Delta G^{\text{cycle}} = 36,3$  kcal/mol).

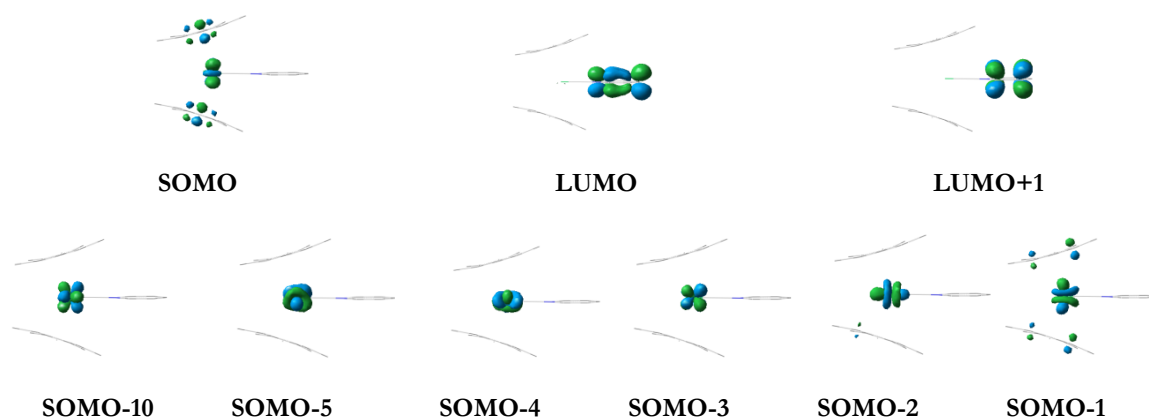


**Schéma IV-8.** Réduction monoélectronique de la pyridine par le complexe  $\text{SmTmp}_2$ .

Les valeurs calculées pour la réduction de la pyridine à partir de  $\text{SmTmp}_2$  sont supérieures à celles obtenues pour le  $\text{SmCp}^*_2$ , en accord avec les observations expérimentales.

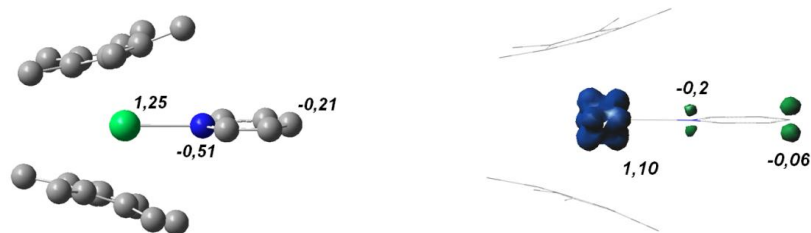
#### IV-3. d) Cas du Thulium (II)

La configuration électronique de l'état fondamental des complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}(\text{py})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Tm}(\text{py})$  est  $4f^{13}\pi_{py}^0$  ( $2S+1 = 2$ ). Les orbitales de Kohn-Sham obtenues pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}(\text{py})$  sont en partie présentées sur la Figure IV-7.



**Figure IV-7.** Spinorbitales  $\alpha$  (Kohn-Sham) du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}(\text{py})$ .

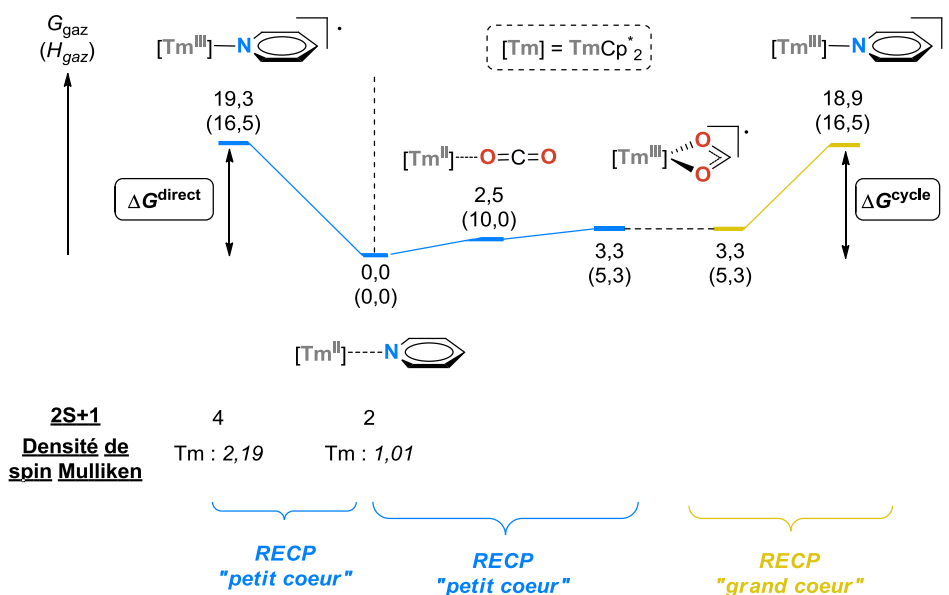
La Figure IV-8 regroupe les principales charges NPA ainsi que la densité de spin de Mulliken calculée pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}(\text{py})$ .



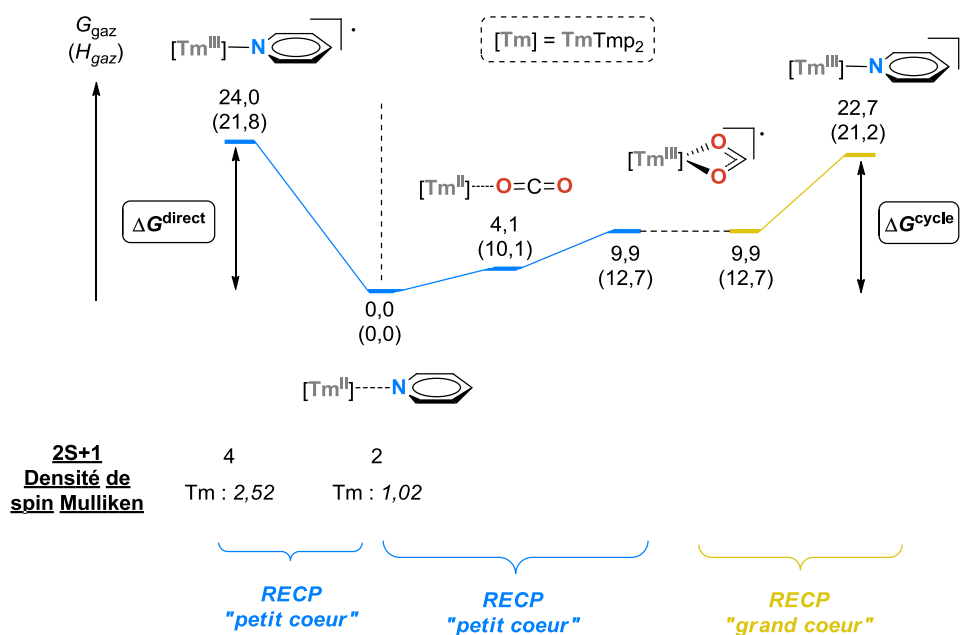
**Figure IV-8.** Charges NPA (à gauche) et densité de spin de Mulliken (à droite) calculées pour  $\text{Cp}^*_2\text{Tm}(\text{py})$ . Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

Les conclusions sont identiques à celles formulées précédemment (*cf.* IV-3. c)).

Contrairement au samarium, le transfert d'un électron du thulium vers la pyridine implique un changement de multiplicité de spin qui nous permet d'accéder à l'énergie associée sans passer par le cycle thermodynamique décrit plus haut (*cf.* Schéma IV-6). En effet, dans ce cas, la multiplicité de spin passe de 2 dans le complexe  $[\text{Tm}^{\text{II}} \leftarrow \text{py}]$  (13 électrons  $f$ , dont un seul non-apparié) à 4 dans le complexe  $[\text{Tm}^{\text{III}}-(\text{py}^\bullet)]$  (12 électrons  $f$ , dont deux non-appariés + 1 électron non-apparié sur la pyridine). Ceci nous a permis de comparer les valeurs ainsi obtenues (en « petit cœur ») aux valeurs obtenues à l'aide du cycle thermodynamique pour chaque complexe ( $\text{TmCp}^*_2$  : Schéma IV-9 et  $\text{TmTm}_2$  : Schéma IV-10).



**Schéma IV-9.** Bilan concernant la réduction monoélectronique de la pyridine par le complexe  $\text{TmCp}^*_2$  (à gauche : « petit cœur », à droite : cycle thermodynamique).



**Schéma IV-10.** Bilan concernant la réduction monoélectronique de la pyridine par le complexe TmTmP<sub>2</sub> (à gauche : « petit cœur », à droite : cycle thermodynamique).

Les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre calculées directement et par le cycle thermodynamique sont très proches (par exemple,  $\Delta G^{direct} = 19,3$  kcal/mol *vs*  $\Delta G^{cycle} = 18,9$  kcal/mol pour le complexe TmCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> et  $\Delta G^{direct} = 24,0$  kcal/mol *vs*  $\Delta G^{cycle} = 22,7$  kcal/mol pour le complexe TmTmP<sub>2</sub>). Ces résultats permettent d'estimer la barre d'erreur liée au cycle thermodynamique (de l'ordre de 1,5 kcal/mol) et viennent valider l'utilisation de cette approche dans le cas du samarium.

Par ailleurs, les variations d'enthalpie libre calculées sont inférieures aux valeurs obtenues avec le samarium (II) d'environ 10 kcal/mol, et ce quel que soit le ligand considéré. Ceci reflète bien la différence de potentiel redox entre ces deux métaux.

Enfin, l'énergie associée au transfert électronique est supérieure pour le complexe portant des ligands phospholyles ( $\Delta G^{cycle} = 18,9$  kcal/mol pour le complexe TmCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> *vs*  $\Delta G^{cycle} = 22,7$  kcal/mol pour le complexe TmTmP<sub>2</sub>), en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons ensuite examiné l'influence de l'encombrement stérique des ligands sur l'énergie de réduction de la pyridine. Pour cela, les ligands simplifiés ont été remplacés par les ligands réels (Cp<sup>\*</sup> substitué par Cp<sup>III</sup> et Tmp substitué par Dtp). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-2. Le ligand Cp<sup>III</sup> étant trop gros pour que les calculs de fréquences soient accessibles, seules les différences d'énergie électronique sont indiquées.

Ligand	$\Delta E^{direct}$ (kcal/mol)	$\Delta E^{cycle}$ (kcal/mol)
Cp*	17,2	17,2
Cp <sup>'''</sup>	25,8	25,3
Tmp	22,5	21,7
Dtp	28,9	28,1

**Tableau IV-2.** Différence d'énergie associée à la réduction monoélectronique de la pyridine selon le ligand utilisé.

Comme prévu, la substitution des ligands modèles Cp\* et Tmp par des cycles plus encombrés augmente l'énergie associée à la réduction de la pyridine. L'évolution est globalement indépendante du type de ligand ( $\Delta\Delta E^{direct} = 8,6$  kcal/mol en série cyclopentadiényle et  $\Delta\Delta E^{direct} = 6,4$  kcal/mol en série phospholyle).

Les valeurs de  $\Delta E$  obtenues pour les différents complexes expérimentaux sont récapitulées ci-dessous (Tableau IV-3) et mises en parallèle avec les observations expérimentales.

Complexe	$\Delta E^{direct}$ (kcal/mol)	$\Delta E^{cycle}$ (kcal/mol)	Couplage de la Pyridine ?
Cp* <sub>2</sub> Sm	-	25,8	oui
Tmp <sub>2</sub> Sm	-	33,1	non
Cp <sup>'''</sup> <sub>2</sub> Tm	25,8	25,3	oui
Dtp <sub>2</sub> Tm	28,9	28,1	non

**Tableau IV-3.** Différence d'énergie calculée pour la réduction de la pyridine et comparaison aux données expérimentales.

L'énergie associée à la réduction de la pyridine est identique pour les deux complexes portant des ligands de type cyclopentadiényle ( $\Delta\Delta E^{cycle} = 0,5$  kcal/mol). La différence est plus marquée dans le cas des complexes portant des ligands de type phospholyle ( $\Delta\Delta E^{cycle} = 5,0$  kcal/mol). Il est intéressant de noter que l'ensemble des résultats est cohérent avec les données expérimentales et qu'en particulier l'influence du ligand est bien reproduite. Précisons finalement que nous n'avons pas jugé pertinent de discuter des valeurs exactes calculées pour l'étape de réduction, car les approximations sont nombreuses (calculs en phase gazeuse, utilisation de la DFT, choix de la fonctionnelle, couplage spin-orbite non considéré...) et que des investigations supplémentaires, tant théoriques qu'expérimentales, seraient alors nécessaires.

#### IV-4. Aspects Qualitatifs du Mécanisme de Dimérisation

##### IV-4. a) Position du Problème

Suite aux résultats relatifs à la réduction monoélectronique de la pyridine, nous avons voulu en savoir plus sur le processus de dimérisation lui-même. Pour cela, trois mécanismes ont été envisagés :

- le couplage de deux radicaux à partir des complexes « excités »  $[\text{Ln}^{\text{III}}-(\text{py}^\bullet)]$ ,
- le passage par un complexe bimétallique à valence mixte.
- la formation d'un complexe de type  $[\text{Ln}^{\text{III}}-(\text{py}^2)-\text{Ln}^{\text{III}}]$  (par analogie au  $\text{CO}_2$ , cf. III-3).

Afin de simplifier la discussion, seuls les résultats concernant le samarium seront exposés ici, sachant que les mêmes tendances ont été observées avec le thulium.

La modélisation du premier mécanisme s'est avérée relativement aisée. En effet, une fois le complexe  $[\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{py}^\bullet)]$  optimisé en « grand cœur », il a suffi de localiser l'état de transition correspondant au couplage et d'optimiser la structure du complexe bimétallique résultant (Schéma IV-11). L'avantage de ce mécanisme est qu'il peut être modélisé à l'aide d'un pseudopotentiel « grand cœur » adapté au degré d'oxydation III du centre métallique.

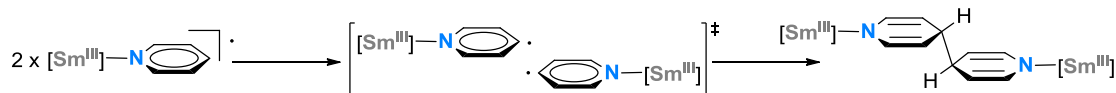


Schéma IV-11. Premier mécanisme.

L'utilisation d'un pseudopotentiel « grand cœur » permet de s'affranchir des électrons  $4f$  non appariés et donc de limiter les multiplicités de spin à considérer. Ainsi, les complexes de départ ne sont qu'à l'état doublet (un électron célibataire sur la pyridine), le produit de couplage est singulet (aucun électron célibataire) et l'état de transition est soit singulet (électrons de spin opposé) soit triplet (électrons de même spin).

La modélisation du deuxième mécanisme s'est montrée plus compliquée. En effet, celui-ci passe par un intermédiaire à valence mixte et met en jeu deux transferts électroniques successifs du métal vers la pyridine. Il requiert donc l'utilisation d'un pseudopotentiel « petit cœur » (Schéma IV-12). Pour cette raison, nous avons dû réduire la taille de nos systèmes (les ligands  $\text{Cp}^*$  ont été remplacés par des ligands  $\text{Cp}$ ) et diminuer le critère de convergence du cycle SCF à  $10^{-5}$ . Par conséquent, la discussion ne sera axée que sur les tendances observées et non sur les différences d'énergie obtenues.

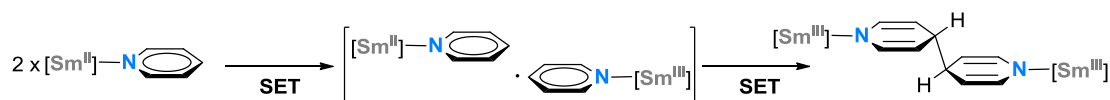


Schéma IV-12. Deuxième mécanisme.

L'étude du dernier mécanisme est actuellement en cours. L'approche utilisée est la même que celle employée précédemment pour le  $CO_2$  (cf. III-3. a)), c'est-à-dire que nous considérons la formation préalable d'un intermédiaire bimétallique ponté par un fragment pyridine dianionique de type  $[Ln^{III}-(py^{2-})-Ln^{III}]$ , suivie d'une insertion d'une seconde pyridine dans la liaison samarium-carbone (Schéma IV-13). De cette façon, ce mécanisme peut être modélisé à l'aide d'un pseudopotentiel « grand cœur » adapté au samarium (III).

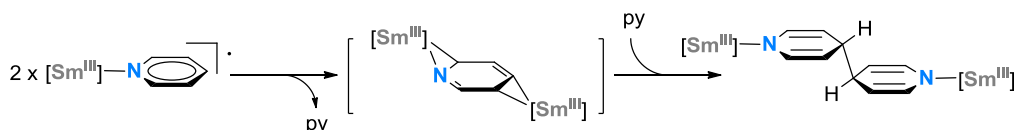


Schéma IV-13. Troisième mécanisme.

#### IV-4. b) Etude du Premier Mécanisme

Le profil énergétique associé au couplage des deux radicaux  $[Sm^{III}-(py^{\bullet})]$  est représenté sur le Schéma IV-14 (ligands  $Cp^*$ ). Ces deux radicaux étant déjà des espèces « excitées » par rapport aux adduits  $[Sm^{II}-(py)]$  ( $\Delta H_{gaz} = 25,1$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = 30,0$  kcal/mol), on s'attend naturellement à ce que le processus de dimérisation soit largement exothermique. Or, le profil énergétique calculé est en faveur d'un processus équilibré ( $\Delta H_{gaz} = -9,1$  kcal/mol et  $\Delta G_{gaz} = 1,5$  kcal/mol), avec un équilibre légèrement déplacé vers la formation du produit de couplage.

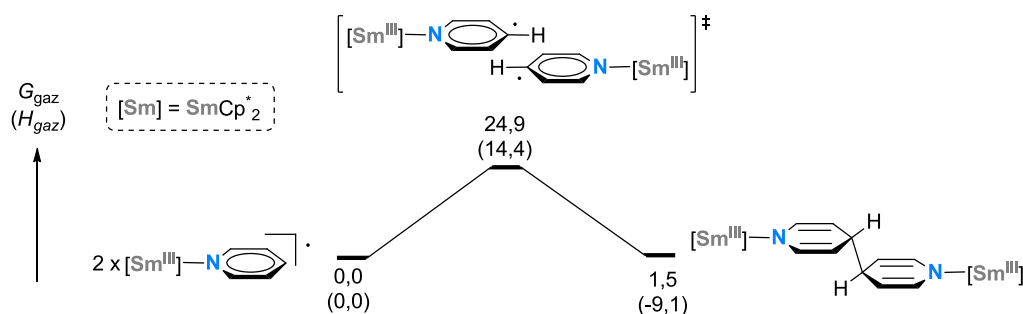
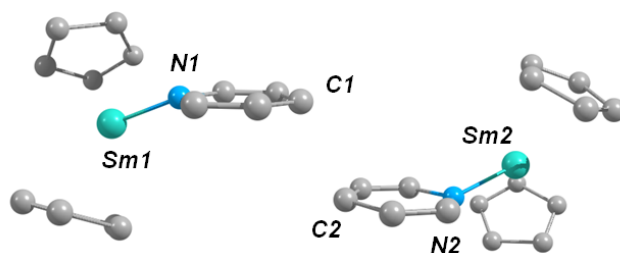


Schéma IV-14. Profil énergétique calculé pour le couplage de radicaux (ligands  $Cp^*$ ).



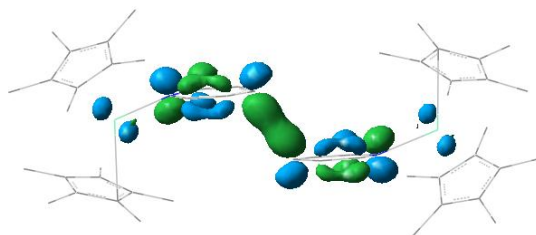
Ces résultats ne corréleront pas avec les observations expérimentales. Comme nous l'avons précisé plus haut, il est probable que l'énergie de réduction de la pyridine (c'est à dire l'énergie de formation du radical  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-(py)}^\bullet]$  à partir de l'adduit  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{-(py)}]$ ) soit mal évaluée. Pour cette raison, nous avons pris comme référence le complexe radical sur le Schéma IV-14 (autrement dit, nous avons considéré cette énergie comme étant égale à zéro), mais il est clair que cela constitue une approximation grossière de la réalité.

Un état de transition a pu être localisé sur la surface de potentiel singulet (Figure IV-9). La barrière d'activation associée au couplage est raisonnable ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 24,9$  kcal/mol et  $\Delta H_{\text{gaz}}^\ddagger = 14,4$  kcal/mol). L'enthalpie d'activation est inférieure à l'enthalpie libre d'activation d'une dizaine de kcal/mol, reflétant la perte d'entropie importante causée par la réorganisation du système. Malgré nos efforts, aucun état de transition triplet n'a pu être localisé. L'état de transition singulet est précoce (la distance C1-C2 est très longue, Figure IV-9). Les distances Sm-N, quant à elles, sont caractéristiques de liaisons  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-amidure}]$ . Ces deux observations n'ont rien de surprenant dans la mesure où ces calculs ont été réalisés à l'aide d'un pseudopotentiel « grand cœur » adapté au samarium (III).



**Figure IV-9.** Vue de la structure optimisée de l'état de transition singulet. Les atomes d'hydrogène ainsi que les méthyles des  $\text{Cp}^*$  ont été omis pour des raisons de clarté. Distances caractéristiques : Sm1-N1, 2,393 Å ; C1-C2, 2,634 Å ; Sm2-N2, 2,394 Å.

L'analyse de la SOMO de ce complexe (Figure IV-10) met en évidence la formation de la liaison C-C par combinaison en phase des anciennes orbitales antiliantes de type  $\pi$  localisées sur chaque pyridine.



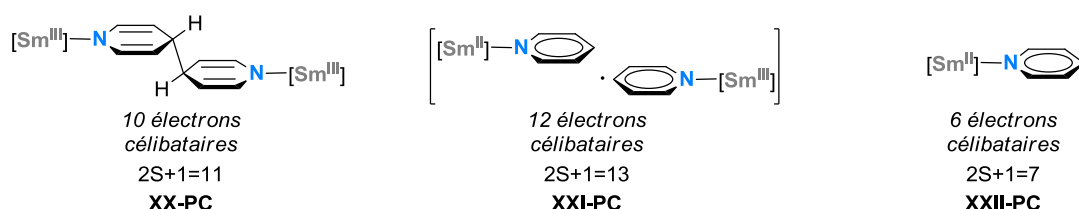
**Figure IV-10.** Vue de la SOMO de l'état de transition singulet (Kohn-Sham).

Les mêmes calculs effectués à partir du complexe  $\text{SmTmp}_2$  ont donné des résultats quasiment identiques ( $\Delta G_{\text{gaz}}^\ddagger = 24,9$  kcal/mol et  $\Delta G_{\text{gaz}} = 2,7$  kcal/mol), ce qui confirme que les propriétés électroniques des ligands ancillaires n'ont pas d'influence sur la réactivité des complexes de lanthanides (III). Ainsi, ces résultats nous indiquent que l'étape de couplage radicalaire, si elle a lieu en solution, n'est pas discriminante et ne peut pas être à l'origine de la différence de réactivité observée entre les complexes  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmp}_2$ .

#### IV-4. c) Etude du Deuxième Mécanisme

L'étude du deuxième mécanisme nécessite l'utilisation d'un pseudopotentiel « petit cœur », ce qui limite nos possibilités d'un point de vue pratique. Nous avons tout de même souhaité examiner de plus près ces processus, en adoptant une stratégie analogue à celle décrite dans le cas de la réduction du  $\text{CO}_2$  (cf. III-3. c)). Ainsi, la surface de potentiel a été scannée, cette fois-ci en fonction de la distance C-C, et l'évolution de l'énergie potentielle analysée.

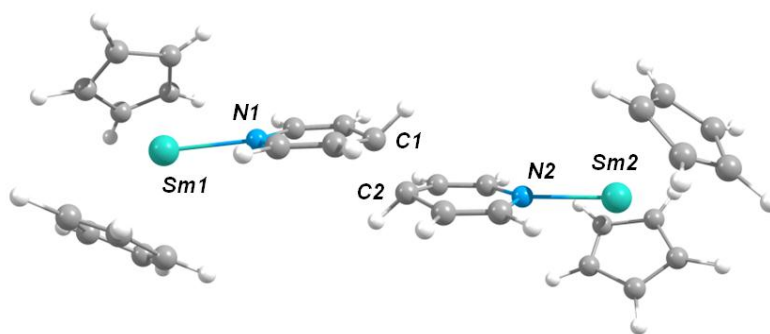
Nous avons choisi comme complexe de départ le complexe bimétallique ponté par le fragment  $\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  dianionique (**XX-PC**, Schéma IV-15). Ce complexe correspond au produit de couplage et présente une multiplicité de spin de 11 lorsque les atomes de samarium sont décrits par un pseudopotentiel « petit cœur » (5 électrons célibataires sur chaque samarium). Sa structure optimisée sans contrainte est représentée sur la Figure IV-11.



**Schéma IV-15.** Complexes à l'étude. A gauche : complexe bimétallique de  $\text{Sm}^{\text{III}}$  ponté par un fragment  $\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  dianionique (**XX-PC**) ; au centre : complexe à valence mixte  $\text{Sm}^{\text{II}}/\text{Sm}^{\text{III}}$  (**XXI-PC**) ; à droite : adduit de départ  $[\text{Sm}^{\text{II}}(\text{py})]$  (**XXII-PC**).

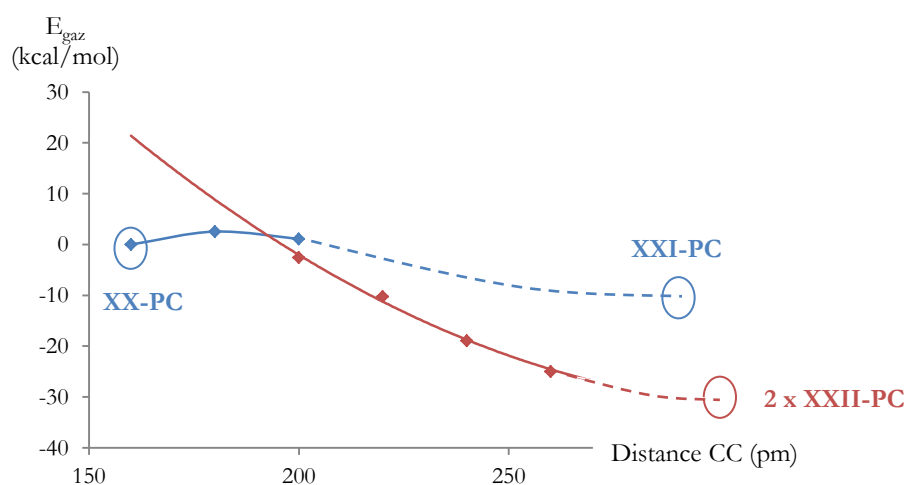
L'analyse de la structure optimisée **XX-PC** met en avant une liaison C1-C2 du pont plus longue que dans la structure cristallographique du complexe **48** ( $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{py})]_2(\mu\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10})$ ) (C1-C2 = 1,621 Å dans **XX-PC** vs 1,559 Å dans **48**, Figure IV-2). Cette distance reste acceptable pour une liaison simple. De même, les distance Sm-N sont plus longues que celles trouvées dans la structure de **48** mais restent caractéristiques de liaisons  $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{-amidure}]$  (Sm-N = 2,379-2,380 Å dans **XX-PC** vs Sm-N = 2,330 Å dans **48**). Ces écarts à l'expérience nous

rappellent que le modèle théorique que nous utilisons ici contient des approximations (ligands simplifiés notamment) et qu'il faudra en tenir compte lors de nos interprétations.

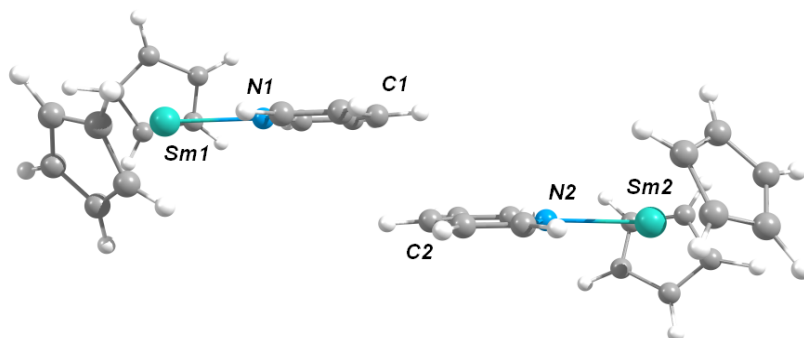


**Figure IV-11.** Vue de la structure optimisée de **XX-PC**. Distances caractéristiques : Sm1-N1, 2,380 Å ; C1-C2, 1,621 Å ; N2-Sm2, 2,379 Å.

L'évolution de l'énergie potentielle à partir de **XX-PC** en fonction de la distance C1-C2 est tracée en bleu sur la Figure IV-12 ( $2S+1 = 11$ ). L'énergie augmente jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 1,8 Å puis diminue à nouveau. Nous n'avons pas constaté de croisement de surfaces à cet endroit (contrairement au cas du CO<sub>2</sub>, cf. Figure III-6), ce qui suppose la présence d'un état de transition. Ce dernier a été localisé à une distance de 1,858 Å. La barrière d'activation associée à la rupture de la liaison C-C est très faible ( $\Delta E_{gaz}^\ddagger = 1,6$  kcal/mol). Un calcul d'IRC en ce point nous a permis de relier l'état de transition à un nouveau complexe dont la structure est particulièrement intéressante (**XXI-PC**, Schéma IV-15). Il s'agit d'un complexe à valence mixte Sm<sup>II</sup>/Sm<sup>III</sup> présentant une distance C-C très longue (2,994 Å, Figure IV-13). Nous reviendrons sur la structure électronique de ce complexe par la suite (cf. Figure IV-14 et Figure IV-15).



**Figure IV-12.** Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance C1-C2.



**Figure IV-13.** Vue de la structure optimisée **XXII-PC**. Distances caractéristiques : Sm1-N1, 2,519 Å ; C1-C2, 2,994 Å ; N2-Sm2, 2,504 Å.

Parallèlement à l'optimisation du complexe à valence mixte **XXII-PC**, nous avons repris une géométrie obtenue à l'issue du calcul d'IRC et laissé le système se relaxer en fixant la multiplicité de spin à 13. L'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance C1-C2 est tracée en rouge sur la Figure IV-12 ( $2S+1 = 13$ ). Dans ce cas, l'énergie diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum lorsque les deux entités monomériques ne sont plus en interaction. Chaque entité ressemble à l'adduit  $\text{Cp}_2\text{Sm}^{\text{II}} \leftarrow \text{py}$  (**XXIII-PC**, Schéma IV-15) et l'énergie du complexe dimérique vaut environ le double de celle des monomères. Pour simplifier la discussion, nous ne considérerons donc que les monomères par la suite. La distance Sm-N calculée dans l'adduit **XXIII-PC** est caractéristique d'un complexe de samarium (II) (Sm-N = 2,722 Å dans **XXIII-PC** vs 2,644-2,688 Å dans **50**).

La Figure IV-14 trace l'évolution énergétique des spinorbitales de Kohn-Sham des trois complexes mentionnés ci-dessus, à savoir le produit de couplage **XX-PC**, le complexe à valence mixte **XXII-PC** et l'adduit de départ **XXIII-PC**.

Quelques orbitales moléculaires sont représentées sur la Figure IV-15.

Comme prévu, le diagramme orbitalaire associé au complexe monomère **XXIII-PC** correspond à un complexe de samarium (II) coordiné par une molécule de pyridine (Figure IV-14 et Figure IV-15, à droite) : les six orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont des orbitales atomiques de type  $4f$  et la LUMO est une orbitale moléculaire antiliante de type  $\pi$  localisée sur la pyridine.

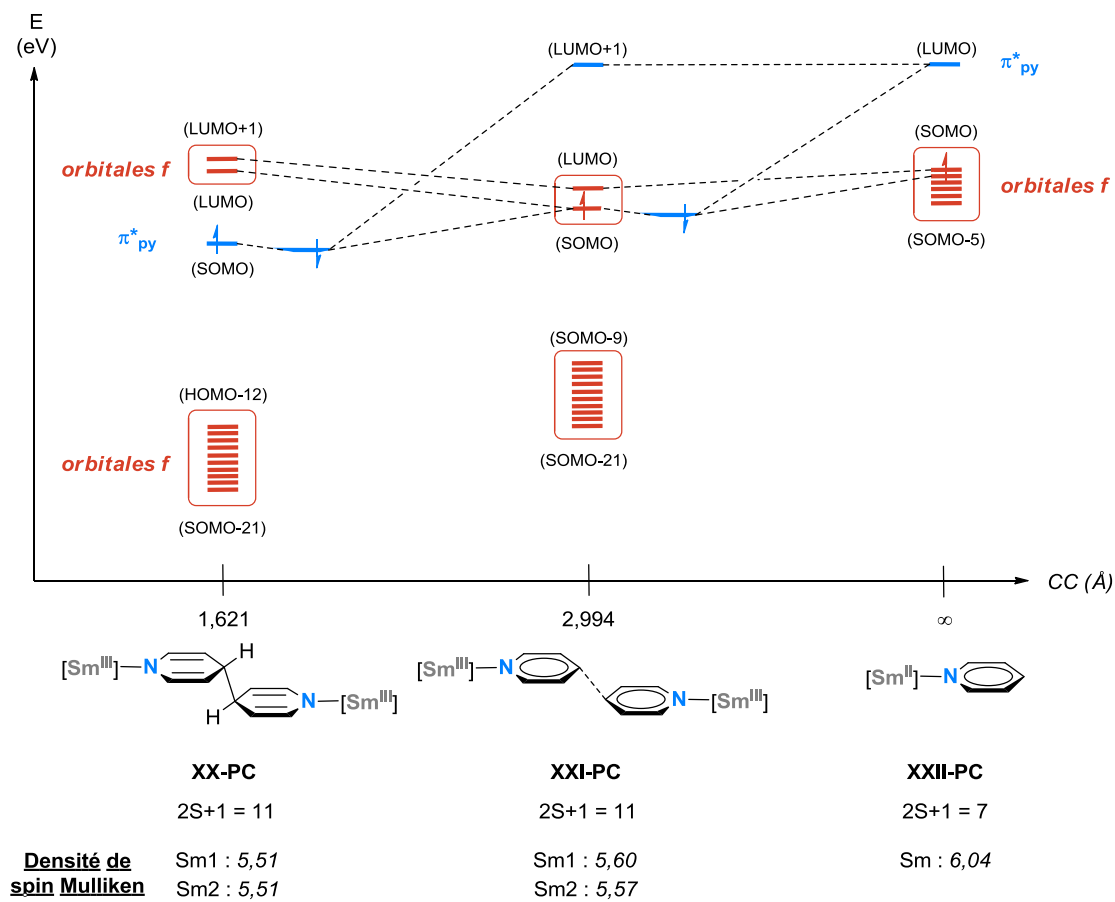
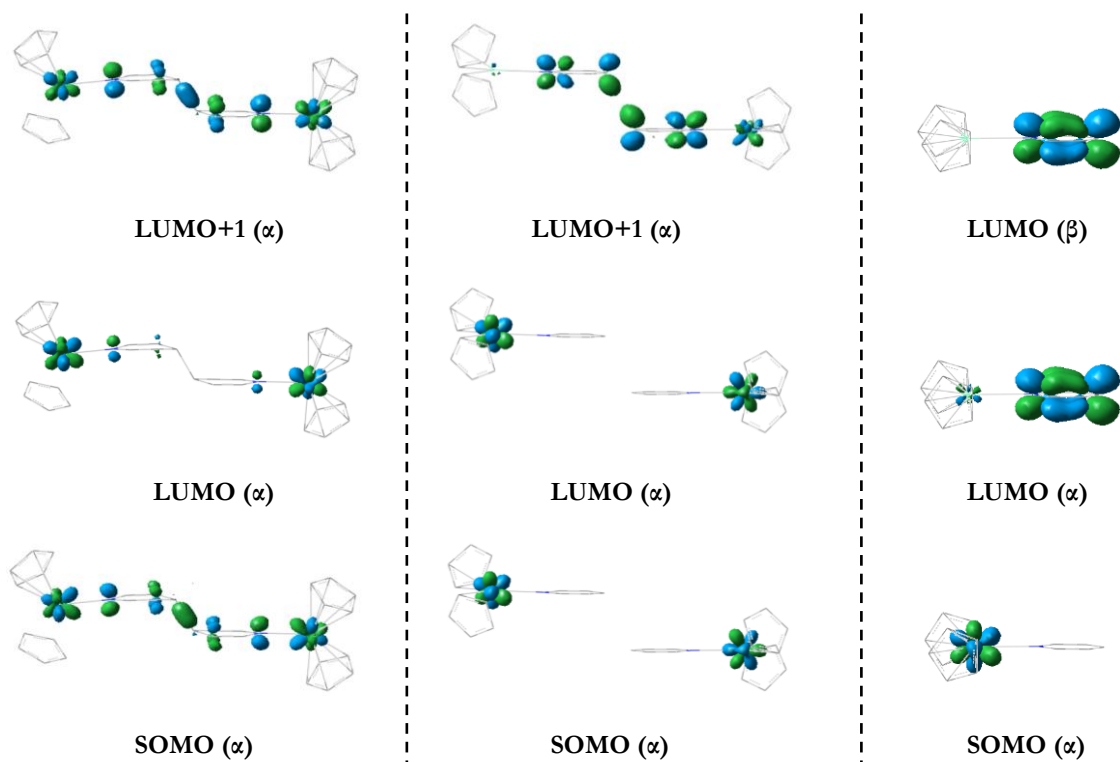
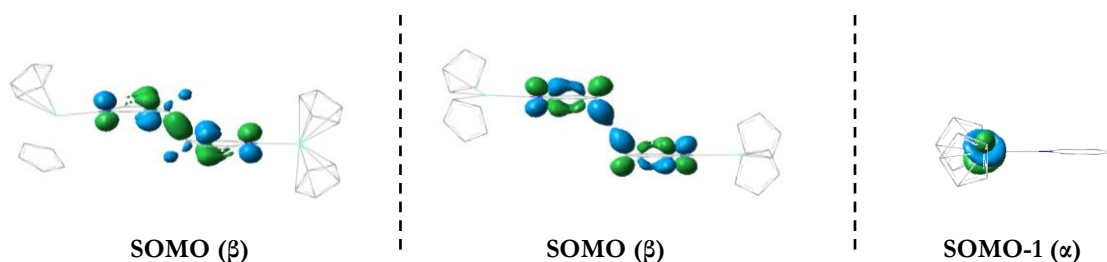


Figure IV-14. Evolution des spinorbitales (Kohn-Sham) en fonction de la distance C-C.

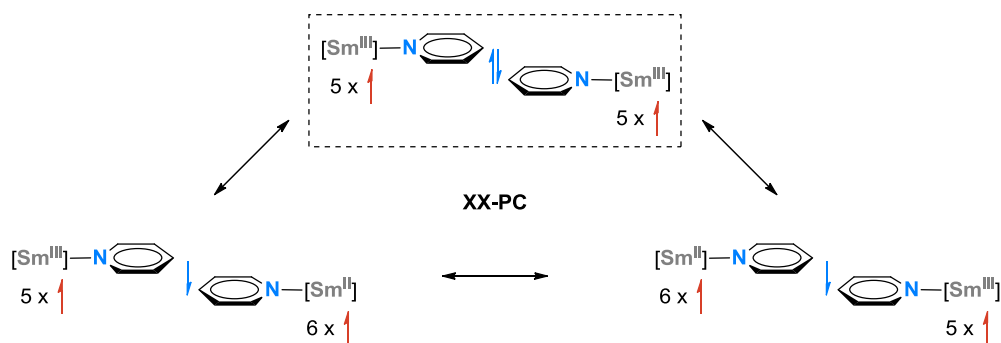




**Figure IV-15.** Spinorbitales (Kohn-Sham) des complexes suivants : produit de couplage **XX-PC** à gauche, complexe à valence mixte **XXI-PC** au centre et adduit **XXII-PC** à droite.

L'analyse des deux autres diagrammes orbitaux s'est avérée essentielle pour la compréhension de la structure électronique des complexes bimétalliques :

- les orbitales moléculaires de **XX-PC** confirment en partie la structure électronique postulée plus haut. En effet, nous retrouvons bien 10 spinorbitales  $\alpha$  occupées par des électrons  $4f$  et deux spinorbitales  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant à une combinaison en phase d'orbitales  $\pi$  localisées sur chaque pyridine (Figure IV-14 et Figure IV-15, à gauche). Les électrons situés dans les deux spinorbitales les plus hautes occupées sont responsables de la liaison  $\sigma$  entre les deux pyridines. Cependant, en regardant de plus près la forme de la SOMO ( $\alpha$ ), on s'aperçoit qu'elle présente également des coefficients non négligeables sur les atomes de samarium. La SOMO ( $\beta$ ), quant à elle, n'est localisée que sur le pont dianionique. Cela signifie que l'un des transferts électroniques est complet mais que le second n'est que partiel. Autrement dit, l'état fondamental calculé par DFT pour ce complexe est une combinaison linéaire de trois formes mésomères limites, à savoir une forme dans laquelle les deux samariums sont au degré d'oxydation III et les deux électrons supplémentaires sont localisés sur les pyridines et deux formes correspondant à des complexes à valence mixte (Schéma IV-16). Au final, la structure électronique calculée en DFT correspond à une liaison C-C plus faible qu'une liaison classique à deux électrons. Or, nous avons vu plus haut que la géométrie optimisée pour ce complexe diffère de celle obtenue par diffraction des rayons X dans le cas du complexe parent **48** et qu'en particulier, la distance C-C calculée est plus longue que la distance mesurée expérimentalement. Cette surestimation de la longueur de liaison est en lien avec la contamination de la fonction d'onde par celles des formes mésomères. A ce stade, nous devons questionner la validité de notre méthodologie pour la description de ce système. Il se peut que l'erreur que nous constatons soit une conséquence du caractère mono-déterminantal de la DFT ou de la nature de la fonctionnelle B3PW91 (hybride).



**Schéma IV-16.** Formes mésomères postulées pour le complexe **XX-PC**.

- le diagramme orbitalaire associé au complexe bimétallique **XXI-PC** est également instructif. Là encore, la situation est complexe et les résultats sont à prendre avec précautions. La géométrie calculée pour le pont est particulière. La distance C-C (C-C  $\approx$  3 Å) est plus longue que celle d'une liaison  $\sigma$  classique ( $\approx$  1,5 Å) mais plus courte que le double du rayon de van der Waals du carbone ( $\approx$  3,4 Å). De plus, cette distance est nettement plus courte qu'une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ -stacking ( $\approx$  3,3-3,6 Å pour le dimère « sandwich » du benzène).<sup>111</sup> Il existe quelques exemples de « liaisons » C-C très longues dans la littérature. Parmi eux, citons notamment le dimère du radical anion tetracyanoéthylène,<sup>112</sup> dans lequel les deux fragments éthyléniques sont liés par une interaction à 4 centres / 2 électrons (Schéma IV-17, à gauche). Il a été montré que ces « liaisons » sont d'origine électrostatique et découlent d'une interaction attractive cation-anion (ce qui explique pourquoi la distance C-C varie en fonction du contre-ion utilisé). Par ailleurs, les travaux de Nakasuji<sup>113</sup> relatifs aux radicaux phénalényles ont mis en évidence la présence de « liaisons » C-C très longues dans certains systèmes (Schéma IV-17, au centre et à droite). Des études théoriques ont permis d'établir que ces interactions résultent d'un recouvrement orbitalaire énergétiquement favorable qui donne lieu à un couplage antiferromagnétique des deux électrons célibataires.<sup>114</sup>

<sup>111</sup> Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893 + références.

<sup>112</sup> (a) Novoa, J. J.; Lafuente, P.; Del Sesto, R. E.; Miller, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2540-2545. (b) Piccoli, P. M. B.; Schultz, A. J.; Sparkes, H. A.; Howard, J. A. K.; Arif, A. M.; Dawe, L. N.; Miller, J. S. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 686-690.

<sup>113</sup> Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619-1620. (1) Morita, Y.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Kitagawa, H.; Kishida, H.; Okamoto, H.; Naito, A.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Shiro, M.; Sasaki, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Nature Materials* **2008**, *7*, 48-51.

<sup>114</sup> (a) Takano, Y.; Taniguchi, T.; Isobe, H.; Kubo, T.; Morita, Y.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Takui, T.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11122-11130. (b) Huang, J.; Kertesz, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6304-6315.

Néanmoins, les orbitales moléculaires que nous avons obtenues pour le complexe **XXI-PC** semblent décrire une situation encore différente. En effet, si la SOMO ( $\beta$ ) correspond bien à une combinaison en phase d'orbitales  $\pi$  localisées sur chaque pyridine, il n'en est pas de même pour la SOMO ( $\alpha$ ). Cette dernière correspond à une combinaison d'orbitales  $4f$  centrées sur les atomes de samarium (Figure IV-14 et Figure IV-15, au centre). De plus, la LUMO ( $\alpha$ ) et la LUMO+1 ( $\alpha$ ) sont identiques aux SOMO ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ). Cela signifie que la « liaison » C-C dans ce complexe est formellement une liaison à un électron, en accord avec sa distance très longue. Les samariums, quant à eux, peuvent être décrits de deux façons : soit il s'agit d'un complexe à valence mixte, dans lequel chaque samarium est au degré d'oxydation 2,5, soit il s'agit d'une combinaison de deux configurations (Schéma IV-18). Ce complexe, comme le complexe **XX-PC**, mériterait d'être étudié à travers d'approches multi-référentielles, mais la taille du système rend de tels calculs difficilement envisageables à l'heure actuelle (à titre d'information, un calcul CASSCF sur **XXI-PC** nécessiterait de construire un espace actif contenant 12 électrons et au minimum 15 orbitales).

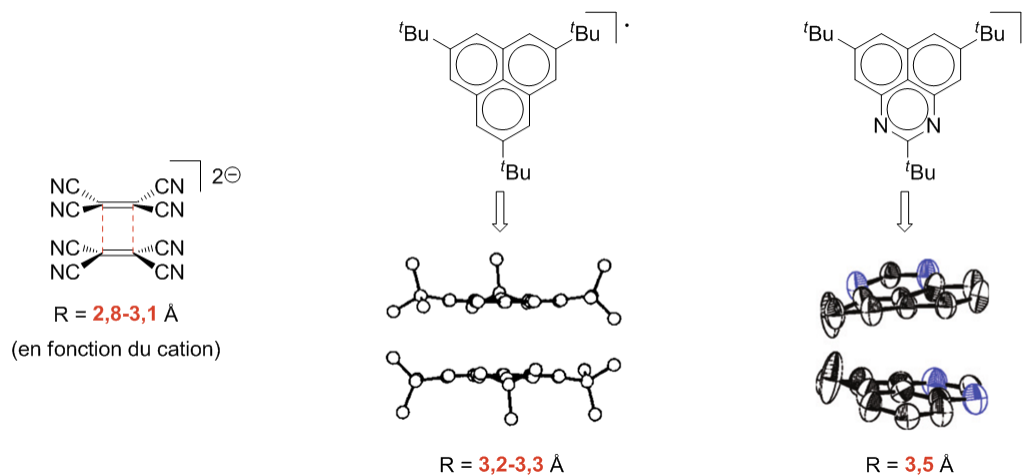


Schéma IV-17. Exemples de dimères  $\pi$  dans la littérature.

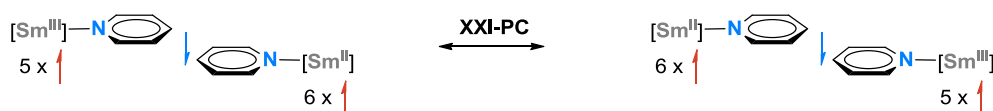
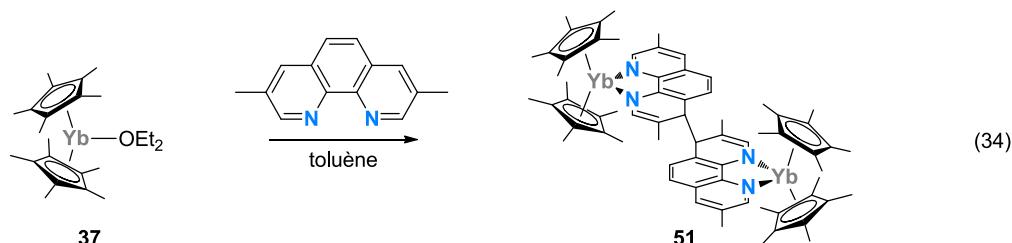


Schéma IV-18. Formes mésomères postulées pour le complexe **XXI-PC**.



Pour conclure cette discussion, notons qu'un complexe similaire à **XXI-PC** a été isolé très récemment dans l'équipe d'Andersen. Il s'agit d'un complexe d'ytterbium portant des ligands Cp\* coordonné par la 3,8-diméthyl-phénantroline (**51**) (Eq. (34)).<sup>115</sup>



La structure cristallographique de ce complexe, obtenue à 100 K, montre un désordre très important au niveau des carbones en pont. La résolution de ce désordre a révélé l'existence de deux structures en équilibre : une structure dans laquelle les deux carbones forment une liaison  $\sigma$  « classique » ( $C1-C2 = 1,591(8) \text{ \AA}$ ) et une structure dans laquelle ces carbones se trouvent dans les plans des phénantrolines et sont en interaction  $\pi$  ( $C1-C2 = 3,007 \text{ \AA}$ ). La ressemblance entre cette dernière structure et le complexe théorique **XXI-PC** nous laisse penser qu'il peut s'agir du même type d'interaction. Des calculs sont actuellement en cours dans l'équipe de Laurent Maron afin d'en élucider la structure électronique.

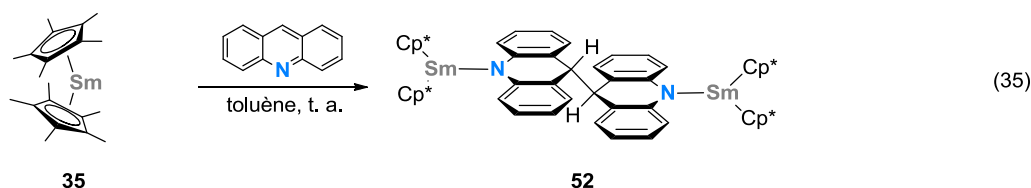
#### IV-5. Réduction de l'Acridine

##### IV-5. a) Résultats Expérimentaux

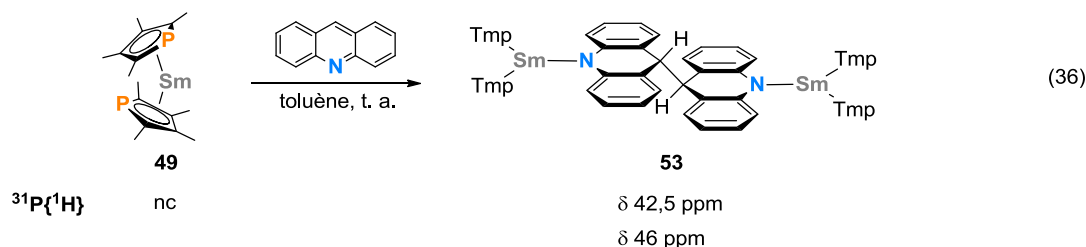
Nos résultats concernant le transfert électronique du samarium vers la pyridine indiquent une différence d'énergie significative ( $\Delta\Delta E^{cycle} \approx 7 \text{ kcal/mol}$ ) entre le complexe portant des ligands Cp\* et celui portant des ligands Tmp. Cela signifie, *a priori*, que la coordination du cycle phospholyle sur le samarium (II) stabilise plus (ou plutôt, déstabilise moins) l'orbitale de laquelle provient l'électron que la coordination du cycle cyclopentadiényle. Nous nous sommes donc demandé s'il était possible d'induire le transfert électronique, dans le cas du complexe SmTmp<sub>2</sub> (**49**), en abaissant l'énergie de la LUMO de la pyridine. Pour cela, deux approches ont été envisagées, à savoir la substitution de la pyridine par des groupements attracteurs ou l'augmentation de la délocalisation du système  $\pi$ . Nous avons opté pour cette seconde possibilité et choisi de travailler avec l'acridine. La réduction de celle-ci ayant déjà

<sup>115</sup> Nocton, G.; Andersen, R. A., *communication privée* (avec l'accord des auteurs), **2012**.

été décrite par Evans dans le cas du complexe  $\text{SmCp}^*_2$  (Eq. (35)),<sup>99</sup> il ne nous restait qu'à examiner sa réactivité vis-à-vis du complexe  $\text{SmTmp}_2$  (49).



La dissolution de **49** dans le toluène en présence d'une quantité stœchiométrique d'acridine conduit immédiatement au complexe bimétallique **53**, de couleur brun foncé (Eq. (36)).<sup>116</sup> L'inéquivalence des phosphores de même que le déblindage de leurs signaux en RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  est en accord avec l'oxydation des atomes de samarium.



Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est donné sur la Figure IV-16. Tous les protons ont pu être attribués, y compris les protons He, fortement blindés du fait de la proximité des atomes de samarium (III) ( $\delta = -19,2$  ppm). Par ailleurs, la présence de quatre singulets attribués aux hydrogènes des cycles phospholyles, ainsi que d'un seul signal pour chaque type de proton de l'acridine indiquent l'existence d'éléments de symétrie en solution ou éventuellement d'un équilibre rapide entre deux conformations gauches.

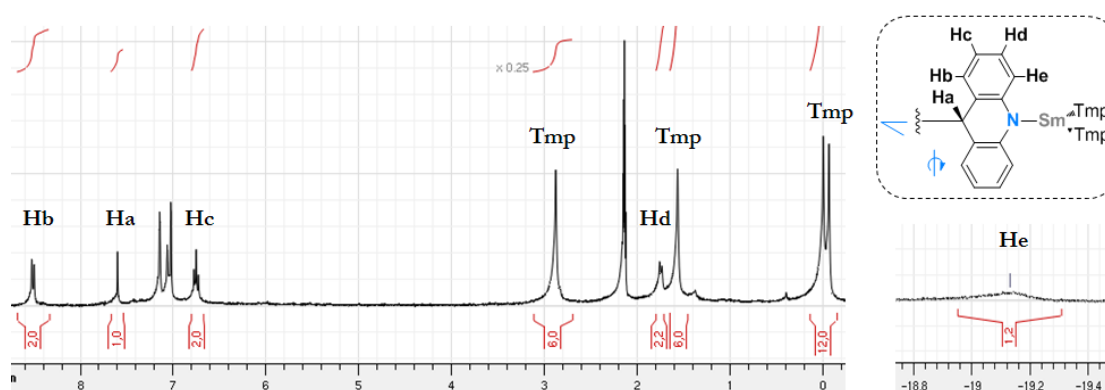
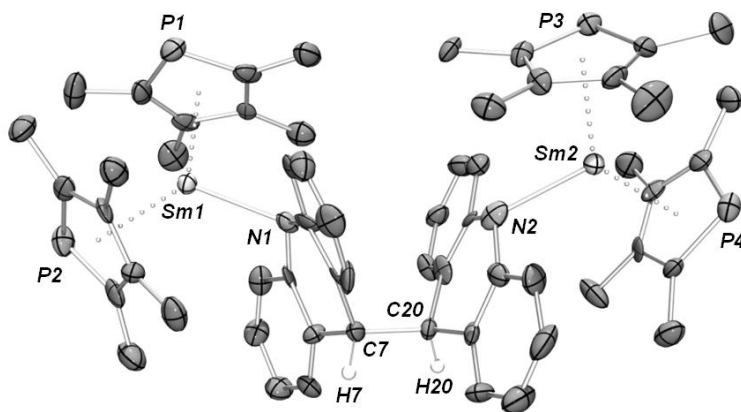


Figure IV-16. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **53**.

<sup>116</sup> Ces travaux ont été réalisés au laboratoire sous la direction de François Nief.

Des cristaux de **53** ont finalement été obtenus par concentration d'une solution de **53** dans le toluène. La structure cristallographique confirme le couplage réducteur de l'acridine (Figure IV-17). A l'état solide, ce complexe adopte une conformation gauche, différente de celle observée par Evans avec les ligands Cp<sup>\*</sup>.<sup>99</sup>



**Figure IV-17.** Structure cristallographique de **53**. Les atomes d'hydrogène (sauf H7 et H20) ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques : Sm1-N1, 2,31(1) Å ; Sm2-N2, 2,30(2) Å ; Sm1-P1, 2,913(5) Å ; Sm1-P2, 2,937(5) Å ; Sm2-P3, 2,889(5) Å ; Sm2-P4, 2,916(5) Å ; C7-C20, 1,59(2) Å ; Sm1-C(moyenne), 2,80(4) Å ; Sm2-C(moyenne), 2,78(4) Å ; Cnt-Sm1-Cnt, 135,9° ; Cnt-Sm2-Cnt, 135,2° ; H7-C7-C20-H20, 61,3°.

#### IV-5. b) Considérations Théoriques

Des calculs ont été réalisés sur ces systèmes à l'aide du cycle thermodynamique décrit précédemment (*cf.* Schéma IV-6). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV-4.

Complexe	$\Delta H^{cycle}$ (kcal/mol)	$\Delta G^{cycle}$ (kcal/mol)
SmCp <sup>*</sup> <sub>2</sub>	7,1	10,4
SmTmp <sub>2</sub>	13,7	17,1

**Tableau IV-4.** Variation d'enthalpie et d'enthalpie libre associée à la réduction monoélectronique de l'acridine par Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Sm et Tmp<sub>2</sub>Sm.

Les valeurs obtenues sont toutes considérablement plus faibles que dans le cas de la pyridine (par exemple, dans le cas du complexe SmCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>, l'enthalpie libre associée à la réduction de l'acridine est de 10,4 kcal/mol *vs* 30,0 kcal/mol pour la réduction de la

pyridine). Ces résultats sont en accord avec nos prédictions et corrént bien avec les observations expérimentales.

Toutefois, un examen approfondi des géométries ainsi que des orbitales moléculaires des adduits de samarium (II) ( $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{acridine})$ ), optimisés à l'aide d'un pseudopotentiel « petit cœur » sur le samarium, met en évidence des différences entre l'acridine et la pyridine. Contrairement à la pyridine, la coordination de l'acridine au samarium conduit à une géométrie dans laquelle l'acridine sort du plan bissecteur du complexe initial et en diminue la symétrie le cas échéant (suppression de l'axe  $\text{C}_2$  dans  $\text{SmCp}^*_2$ ). La SOMO ( $\alpha$ ) et la LUMO ( $\alpha$ ) mélangent orbitales atomiques  $4f$  du samarium et orbitale  $\pi^*$  localisée sur l'acridine (Figure IV-18), ce que nous avons dans un premier temps interprété comme résultant d'une dégénérescence énergétique entre ces orbitales. Les charges NPA ainsi que les densités de spin de Mulliken calculées pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$  en « petit cœur » sont données sur la Figure IV-19. La répartition des charges est identique à celle trouvée dans l'adduit  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$  (cf. Figure IV-6). En revanche, la densité de spin sur le samarium est plus faible (5,73 *vs* 6,00) et celle sur le carbone en para de l'azote est plus élevée (0,24 *vs* 0,06).

Les mêmes tendances ont été observées pour l'adduit  $\text{Tmp}_2\text{Sm}-(\text{acridine})$ .



**Figure IV-18.** Spinorbitales de Kohn-Sham du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$ .



**Figure IV-19.** Charges NPA (à gauche) et densité de spin de Mulliken (à droite) calculées pour  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

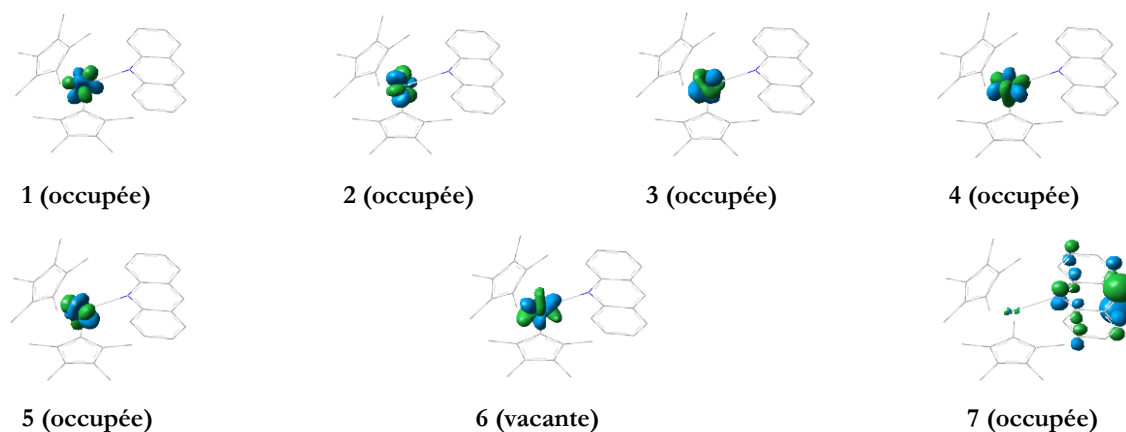
Nous nous sommes alors posé la question de la validité de l'approche DFT pour la description de ce système. Pour y répondre, des calculs d'énergie CASSCF ont été réalisés sur les structures optimisées en DFT.

### Etat fondamental du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$

La fonction d'onde de l'état fondamental septuplet a été déterminée au niveau CASSCF [6,7]. Les orbitales incluses dans l'espace actif sont les six orbitales  $4f$  et la LUMO de l'acridine. Dans ces conditions, sept configurations sont possibles mais seule la première correspond à l'état  $4f^6\pi^*_{\text{acridine}}{}^0$ . Le poids de chaque configuration électronique dans la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de ce système est :

(2) 0,9999979	(7) 0,0018422	(4) 0,0008806
(6) -0,0001444	(5) -0,0001429	(1) 0,0000581
(3) -0,0000145		

Les orbitales moléculaires optimisées au niveau CASSCF [6,7] sont représentées sur la Figure IV-20.



**Figure IV-20.** Orbitales optimisées au niveau CASSCF [6,7] pour  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{acridine})$ .

Ces résultats confirment que la fonction d'onde de ce système peut être correctement approximée par un seul déterminant. En revanche, ils ne corroborent pas les résultats DFT puisqu'ils établissent que une configuration de l'état fondamental de type  $4f^5\pi^*_{\text{acridine}}{}^1$ . Ceci signifie que la coordination de l'acridine au samarium suffit à induire le transfert électronique.

### Etat fondamental du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$

Si l'approche DFT donne des résultats erronés dans le cas de l'acridine, qu'en est-il de nos résultats concernant la pyridine ? Pour le savoir, nous avons réexaminé la structure électronique de l'adduit  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{py})$  au niveau CASSCF [6,7]. Le poids de chaque configuration électronique dans la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de ce système est :

(1) 0,9999999	(2) 0,0003509	(6) 0,0001585
(3) -0,0000802	(7) -0,0000490	(5) 0,0000486
(4) -0,0000289		

Ces résultats confirment que la configuration de l'état fondamental est  $4f^6\pi_{py}^{*0}$ .

### Etat fondamental du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{bipy})$

Afin de savoir dans quelle mesure les résultats précédents sont généralisables, nous avons examiné le complexe analogue  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{bipy})$ , pour lequel la structure électronique a été établie expérimentalement et correspond à  $4f^5\pi_{bipy}^{*1}$  (cf. Eq. (28)).<sup>98</sup> Les résultats DFT sont en accord avec une structure de type  $[\text{Sm}^{\text{II}} \leftarrow (\text{bipy})]$ , tant au niveau de la géométrie que des orbitales de Kohn-Sham (Figure IV-21).



Figure IV-21. Spinorbitales de Kohn-Sham du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{bipy})$ .



Figure IV-22. Charges NPA (à gauche) et densité de spin de Mulliken (à droite) calculées pour  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{bipy})$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

En revanche, comme pour l'acridine, la densité de spin de Mulliken calculée sur le samarium est très inférieure à 6 (Figure IV-22). D'après le calcul CASSCF [6,7], le poids de chaque configuration électronique dans la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de ce système est :

(4) 0,9999979	(7) -0,0009278	(1) 0,0000457
(3) 0,0013300	(5) -0,0004551	
(2) 0,0010760	(6) 0,0005465	

Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales, puisqu'ils indiquent que la configuration de l'état fondamental de ce système est  $4f^5\pi_{bipy}^*$ <sup>1</sup>. Il semble bien y avoir une corrélation entre la densité de spin de Mulliken trouvée sur le substrat (ici, la bipy) à partir du calcul DFT et la nature réelle de l'état fondamental. Ainsi, une fonction d'onde DFT délocalisée sur l'ensemble du système serait le signe d'une description erronée de la structure électronique (en lien avec les difficultés que nous avons rencontrées au niveau des complexes à valence mixte aux paragraphes III-3. c) et IV-4. c) ?). Ces résultats ne sont que préliminaires mais semblent indiquer une tendance qu'il serait intéressant d'étudier de façon plus approfondie et systématique.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la répartition de la densité de spin sur le fragment bipyridine diffère significativement de celle trouvée sur le fragment acridine : dans le cas de l'acridine, celle-ci s'accumule sur le carbone en para de l'azote tandis que dans le cas de la bipyridine, elle se trouve également répartie sur tout le cycle. Ceci est certainement à l'origine de la différence de réactivité constatée expérimentalement (la réduction de l'acridine par le  $\text{SmCp}^*_2$  conduit à un produit de couplage quand la réduction de la bipyridine conduit à un complexe monomère [ $\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{III}}-(\text{bipy}^{\bullet})$ ]).

#### IV-6. Conclusion

La réactivité de complexes divalents de samarium et de thulium vis-à-vis de la pyridine a été examinée par DFT.

L'influence stérique et électronique des ligands ancillaires sur la réactivité redox de complexes divalents de lanthanides, observée expérimentalement, a pu être modélisée à l'aide d'une méthodologie « simple » (B3PW91 associée à un pseudopotentiel de cœur sur le lanthanide). Les résultats obtenus sont tous en accord qualitatif avec l'expérience.

Un cycle thermodynamique a été proposé pour évaluer l'énergie requise lors de l'étape élémentaire de transfert monoélectronique. La validité de ce cycle a pu être vérifiée grâce à l'étude des complexes de thulium.

Une étude approfondie du mécanisme de dimérisation a également été réalisée. Bien que notre approche ne soit pas quantitative, ce travail nous a néanmoins permis d'obtenir des informations intéressantes sur les géométries et la structure électronique des espèces mises en jeu, dont une est particulièrement originale.

La modélisation de l'étape de couplage radicalaire corrobore l'idée communément admise selon laquelle les propriétés électroniques des ligands ancillaires n'influencent pas la réactivité des complexes de samarium (III). Ceci est en faveur d'une différence profonde dans la nature de l'interaction métal-ligand qui existe entre un complexe de samarium (II) et un complexe de samarium (III).

Enfin, nous avons étudié la réactivité du complexe divalent de samarium portant des ligands de type phospholye vis-à-vis de l'acridine d'un point de vue expérimental et théorique.



## V- Quel Modèle pour Décrire la Liaison Lanthanide-Ligand ?

Les résultats expérimentaux et théoriques présentés dans la partie précédente posent la question fondamentale de la nature de l'interaction métal-ligand dans ces systèmes. En effet, dans la mesure où les propriétés électroniques des ligands influencent la réactivité redox de complexes divalents de lanthanides, est-il raisonnable de considérer que l'interaction lanthanide (II)-ligand est purement électrostatique ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons entamé une étude théorique portant sur la nature de la liaison dans les complexes divalents de samarium évoqués précédemment, à savoir  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}$ . Plusieurs méthodes d'analyse de la structure électronique ont été employées : NBO, CDA, EDA, ELF... Les résultats obtenus ont été comparés à ceux d'un complexe analogue de strontium,  $\text{SrCp}^*_2$ . Le strontium a été choisi pour plusieurs raisons : d'une part, il forme des complexes divalents comparables à nos systèmes, d'autre part, ses interactions avec les ligands sont connues pour être essentiellement ioniques,<sup>117</sup> enfin son rayon est similaire à celui du samarium (rayon ionique du métal (II) en coordinence 8 : 141 pm pour le samarium *vs* 140 pm pour le strontium).<sup>9</sup>

Les travaux présentés ici sont le fruit d'une collaboration avec Carine Clavaguéra et ont été encadrés par François Nief.

### V-1. Données Bibliographiques

Les orbitales  $4f$  étant très contractées (le rayon de ces orbitales varie entre 0,37 et 0,24 Å alors que le rayon de l'orbitale  $6s$  varie entre 1,98 et 1,55 Å),<sup>118</sup> elles présentent un recouvrement quasi-nul avec les orbitales des ligands. Par conséquent, il est généralement admis que les lanthanides forment des liaisons fortement ioniques et que les électrons  $4f$  n'y participent pas.<sup>1</sup> Néanmoins, ces éléments présentent des orbitales  $5d$  vacantes proches en énergie et plus diffuses, qui pourraient donner lieu à des interactions orbitales non négligeables. Pour cette raison, une contribution covalente à la liaison lanthanide-ligand ne peut pas être totalement exclue. Les nombreux travaux théoriques publiés depuis les années

---

<sup>117</sup> Hanusa, T. P. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329-367 (partie 5).

<sup>118</sup> Waber, J. T.; Cromer, D. T. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 4116-4123.

90 sont la preuve que la question de l'interaction métal-ligand dans les complexes de lanthanides continue de fasciner.<sup>119</sup>

Les premiers travaux abordant ce point datent du milieu des années 90.<sup>120</sup> A cette époque, la géométrie des complexes trihalogénés de lanthanides (plan trigonal ou pyramidale, en fonction du cation et de l'halogène) fait l'objet d'un débat entre théoriciens et expérimentateurs.<sup>121,122,123</sup> En effet, le fait que certains complexes préfèrent adopter une géométrie pyramidale est difficile à rationaliser dans l'hypothèse d'une liaison Ln-X purement ionique. Les premières études DFT concluent à la non-participation des électrons 4f mais montrent que les orbitales 5d sont responsables de la pyramidalisation.<sup>124</sup> Une étude ultérieure a mis en évidence une exception à cette règle, avec une influence non négligeable des électrons 4f dans le cas du trifluorure de lutétium.<sup>125</sup>

Très récemment, Denning a présenté une étude expérimentale et théorique portant sur la participation des orbitales 4f à la liaison dans le complexe trivalent d'ytterbium YbCp<sub>3</sub>.<sup>126</sup> Le spectre de photoémission (PES) de ce complexe indique que l'état fondamental est multi-configurationnel<sup>127</sup> : le déterminant principal correspond à un complexe d'ytterbium (III) de configuration 4f<sup>13</sup>π<sub>Cp</sub><sup>2</sup> tandis que le second décrit un complexe d'ytterbium (II) de configuration 4f<sup>14</sup>π<sub>Cp</sub><sup>1</sup>. Cette dernière configuration dérive de la première par un processus de transfert de charge d'un cycle Cp vers le métal. Les auteurs considèrent un modèle dans lequel le recouvrement entre les orbitales π<sub>Cp</sub> des ligands et les orbitales 4f est négligé (les orbitales sont prises orthogonales entre elles). Le coefficient associé à la seconde

---

<sup>119</sup> Voir, par exemple : (a) Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Poli, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5747-5758. (b) Schinzel, S.; Bindl, M.; Visseaux, M.; Chermette, H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11324-11331. (c) Krogh-Jespersen, K.; Romanelli, M. D.; Melman, J. H.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 552-560. (d) Minasian, S. G.; Krinsky, J. L.; Arnold, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12234-12245.

<sup>120</sup> Des calculs Hückel avaient été entrepris plus tôt, mais les conclusions de ces études sont caduques au vu des développements récents : Myers, C. E.; Norman, L. J.; Loew, L. M. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1581-1584.

<sup>121</sup> (a) Molnar, J.; Hargittai, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10780-10784. (b) Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233-2302. + références dedans.

<sup>122</sup> Lanza, G.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 074301-074301-14.

<sup>123</sup> Joubert, L.; Silvi, B.; Picard, G. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 109-115.

<sup>124</sup> (a) Adamo, C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 61-68. (b) Adamo, C.; Maldivi, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6812-6820.

<sup>125</sup> Clavaguéra, C.; Dognon, J.-P.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 8-12.

<sup>126</sup> Denning, R. G.; Harmer, J.; Green, J. C.; Irwin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20644-20660.

<sup>127</sup> Coreno, M.; de Simone, M.; Coates, R.; Denning, M. S.; Denning, R. G.; Green, J. C.; Hunston, C.; Kaltsoyannis, N.; Sella, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 4752-4755.

configuration est évalué à l'aide de différentes techniques expérimentales (accumulation de densité de spin sur les carbones  $^{13}\text{C}$  des Cp mesurée par RPE pulsée, réduction de la densité de spin sur l'ytterbium visible au niveau de la structure hyperfine du  $^{171}\text{Yb}$ ...) et interprété en termes de contribution covalente des orbitales  $4f$  à l'interaction métal-ligand. Dans le cas du complexe  $\text{YbCp}_3$ , cette contribution est loin d'être négligeable puisque le carré du coefficient vaut entre 0,12 et 0,17. Les auteurs en concluent que la contribution des orbitales  $4f$  est fortement affectée par l'écart énergétique entre ces orbitales et celles des ligands et en déduisent qu'une augmentation du caractère donneur du ligand devrait intensifier la participation des orbitales  $4f$ , à condition que le lanthanide soit suffisamment réductible. Ces résultats expérimentaux sont essentiels car ils confortent une idée « farfelue » émise par certains théoriciens selon laquelle les orbitales  $4f$  pourraient participer à l'interaction métal-ligand.

Denning n'est pas le seul à considérer que la covalence n'est pas (uniquement) déterminée par le recouvrement orbitalaire. Cette idée a notamment été développée par Neidig.<sup>128</sup> Puisque la liaison lanthanide-ligand est principalement ionique, toute contribution covalente à celle-ci peut être traitée comme une perturbation du modèle purement électrostatique. La fonction d'onde résultant de l'interaction liante entre une orbitale métallique  $\phi_M$  et une orbitale  $\phi_L$  centrée sur un des ligands s'exprime comme

$$\varphi = N(\phi_M + \lambda\phi_L)$$

où  $N$  est une constante de renormalisation et dépend du recouvrement  $S_{ML} = \langle \phi_M | \phi_L \rangle$

$$N = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\lambda S_{ML} + \lambda^2}}$$

Le coefficient  $\lambda$  est une mesure de la covalence de la liaison ( $\lambda = 1$  caractérise une liaison covalente entre deux atomes identiques). Son expression est

$$\lambda = \frac{\langle \phi_M | H | \phi_L \rangle}{E_M^0 - E_L^0}$$

Quel que soit le modèle utilisé, l'intégrale d'échange  $H_{ML} = \langle \phi_M | H | \phi_L \rangle$  varie toujours comme le recouvrement  $S_{ML}$ . Par conséquent, il existe deux façons d'accroître la valeur de  $\lambda$  : il faut soit augmenter le recouvrement orbitalaire soit diminuer l'écart énergétique entre les orbitales de fragment. Cette seconde solution conduit à une covalence dite par

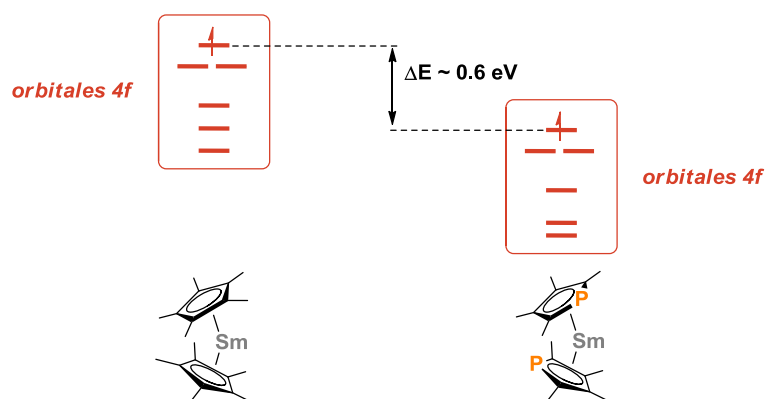
<sup>128</sup> Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.029>.

dégénérescence énergétique. Si celle-ci est associée à un faible recouvrement orbitalaire, alors ce type de covalence ne s'accompagne ni d'une accumulation de densité électronique entre les atomes ni d'une stabilisation énergétique conséquente.

## V-2. Participation des Orbitales 4f

Les résultats décrits à la partie IV mettent en évidence une influence des propriétés électroniques des ligands ancillaires sur la réactivité redox de complexes divalents de samarium. Nous avons donc considéré l'éventualité d'une participation des orbitales 4f à la liaison samarium-ligands.

Le Schéma V-1 représente les six orbitales moléculaires les plus hautes occupées pour les complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$  et  $\text{Tmp}_2\text{Sm}$ . Ces orbitales sont issues d'un calcul DFT réalisé sur Gaussian (B3PW91 et pseudopotentiel « petit cœur » sur le samarium).

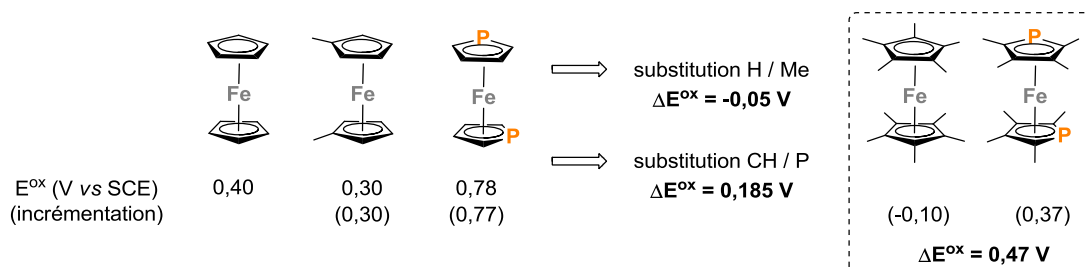


**Schéma V-1.** Diagrammes orbitaux des complexes  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmP}_2$ .

Dans les deux cas, les six orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont des orbitales atomiques 4f localisées sur le samarium. La substitution d'un groupe C-Me par un phosphore abaisse l'énergie de ces orbitales d'environ 0,6 eV, en accord avec le caractère moins réducteur du complexe  $\text{TmP}_2\text{Sm}$  observé expérimentalement. En revanche, l'origine de cette stabilisation n'apparaît pas ici dans la mesure où l'interaction entre les orbitales 4f et les orbitales des ligands est négligeable.

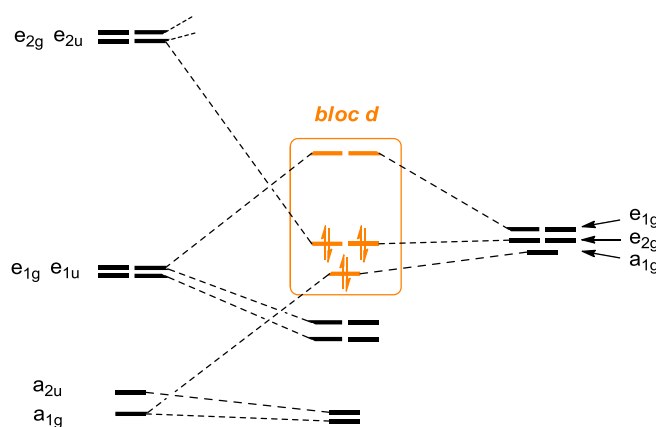
La situation est identique à celle observée dans des complexes de fer (II). Mathey a établi une corrélation entre le schéma de substitution du cycle cyclopentadiényle et le potentiel d'oxydation du complexe ferrocène résultant : la substitution d'un hydrogène du cycle Cp par un méthyle s'accompagne d'un déplacement cathodique du potentiel d'oxydation d'environ

50 mV tandis que la substitution d'un motif CH par un phosphore s'accompagne d'un déplacement anodique d'environ 185 mV (Schéma V-2).<sup>129</sup> Partant de ce constat, il est possible d'estimer la différence de potentiel redox entre le decaméthylferrocène et le 3,3',4,4'-tetraméthyl-1,1'-diphosphaferrocène à 470 mV.



**Schéma V-2.** Evolution du potentiel d'oxydation en fonction de la substitution du cycle.

Le diagramme orbitalaire du complexe  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  en symétrie  $D_{5d}$  est partiellement rappelé sur la Figure V-1. Comme dans le cas du samarium, les orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont des orbitales atomiques centrées sur le métal et présentent un recouvrement très faible avec les orbitales des ligands.



**Figure V-1.** Diagramme orbitalaire du complexe  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  dans le groupe de symétrie  $D_{5d}$ .<sup>130</sup>

Si nous considérons maintenant les complexes decaméthylferrocène et 3,3',4,4'-tetraméthyl-1,1'-diphosphaferrocène, analogues à nos complexes de samarium, nous obtenons un écart énergétique entre les HOMO de 0,6 eV,<sup>131</sup> sans pour autant que ces orbitales moléculaires ne

<sup>129</sup> Lemoine, P.; Gross, M.; Braunstein, P.; Mathey, F.; Deschamps, B.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1984**, 3, 1303-1307.

<sup>130</sup> (a) Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729-1742. (b) Frenking, G.; Wichmann, K.; Fröhlich, N.; Loschen, C.; Lein, M.; Frunzke, J.; Rayón, V. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 55-82.

<sup>131</sup> Calculs réalisés dans les mêmes conditions. Pseudopotentiel SDD sur le fer (10 électrons dans le cœur).

se trouvent perturbées par les orbitales des ligands (la HOMO de chaque complexe reste une orbitale atomique de type  $3d$  non liante).

Finalement, ces résultats reproduisent bien les tendances observées expérimentalement (la HOMO est stabilisée par le ligand Tmp, en accord avec l'évolution des propriétés redox des complexes résultants) mais ne permettent pas d'en expliquer l'origine (la HOMO est toujours une orbitale atomique centrée sur le métal) dans le cadre du modèle du champ de ligands.

Ainsi, il semblerait que ces complexes soient mieux décrits par le modèle électrostatique du champ cristallin.<sup>132</sup> Ce modèle stipule que l'approche des ligands engendre une perturbation énergétique des orbitales atomiques du cation métallique. La différence d'énergie que nous observons au niveau de la HOMO entre les complexes portant des ligands  $Cp^*$  et ceux portant des ligands Tmp serait donc le signe d'une influence moins déstabilisante de la part des ligands de type phospholyle. Il est probable que cette tendance soit la conséquence d'une meilleure stabilisation de la charge négative due à la présence d'un atome de phosphore.

Si les orbitales  $4f$  du samarium ne semblent pas participer à la liaison métal-ligands, rien ici n'exclut que les orbitales  $5d$  y contribuent. En l'occurrence, nous observons une participation de ces dernières à certaines orbitales moléculaires plus profondes.

### V-3. Métalloène Linéaire ou Coudé ?

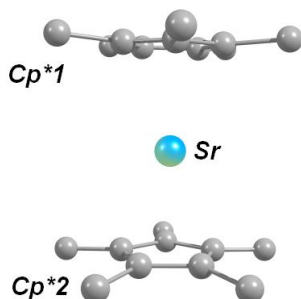
Comme nous l'avons mentionné à l'introduction de cette partie, l'analyse de l'interaction samarium-ligands a été faite par comparaison à un complexe de strontium analogue, à savoir le complexe  $SrCp^*_2$ . Dans un premier temps, sa géométrie a été optimisée dans les mêmes conditions que celles décrites pour le  $SmCp^*_2$  (B3PW91 et pseudopotentiel SDD sur le strontium). Contrairement au samarium, la structure obtenue est parfaitement linéaire (Cnt1-Sr-Cnt2 = angle de courbure =  $179,9^\circ$  ; Figure V-2). Cette tendance est surprenante dans la mesure où il est connu que ce complexe adopte une géométrie coudée, à l'état solide comme en phase gazeuse.<sup>133</sup>

---

<sup>132</sup> (a) Newman, D. J. *Adv. Phys.* **1971**, 20, 197-256. (b) Malta, O. L. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 27-29.

<sup>133</sup> Andersen, R. A.; Blom, R.; Burns, C. J.; Volden, H. V. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1987**, 768-769.

Il nous faut en conclure que notre méthodologie n'est pas adaptée à l'étude de ce système, ou du moins qu'elle ne reproduit pas correctement ses paramètres structuraux (cela n'impliquant pas nécessairement que la structure électronique soit mal décrite).



**Figure V-2.** Vue de la structure optimisée de  $\text{SrCp}^*_2$  (B3PW91). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. Distances et angles caractéristiques :  $\text{Sr-Cnt1}$ , 2,522 Å ;  $\text{Sr-Cnt2}$ , 2,522 Å ;  $\text{Cnt1-Sr-Cnt2}$ , 179,9°.

En réalité, se pose ici une question très générale. D'après le modèle VSEPR, les complexes dicoordinés de lanthanides et d'alcalino-terreux devraient être linéaires puisque l'atome central ne porte pas de paires libres.<sup>121b,134</sup> Pourtant, ces éléments adoptent souvent une géométrie coudée, même en phase gazeuse (excepté le béryllium et magnésium, pour lesquels le rayon ionique est trop petit). Plusieurs explications à cela ont été postulées, parmi lesquelles se trouvent la polarisation cœur / valence et la participation des orbitales  $(n - 1)d$  du cation.<sup>135</sup> Des études théoriques ont mis en évidence une contribution conjointe de ces deux effets dans le cas des complexes dihalogénés.<sup>134</sup> Dans le cas des métallocènes, une explication supplémentaire a été proposée sur la base des structures cristallographiques et d'études théoriques. A l'état solide, ces complexes montrent une distance  $\text{Cp}^*-\text{Cp}^*$  constante quel que soit le lanthanide ou de l'alcalino-terreux considéré.<sup>136</sup> Cette observation a conduit Burdett à postuler l'existence de forces de van der Waals attractives entre les méthyles des ligands,<sup>137</sup> lesquelles ont pu être reproduites par mécanique moléculaire.<sup>137,138</sup> A notre connaissance, aucune étude DFT n'aborde cette question dans la littérature.

<sup>134</sup> Pour une revue très intéressante sur les métaux de configuration  $d^0$  qui ne respectent pas le modèle VSEPR : Kaupp, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3534-3565.

<sup>135</sup> Kaupp, M.; Schleyer, P. v. R.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012-6020.

<sup>136</sup> (a) Andersen, R. A.; Boncella, J. M.; Burns, C. J.; Blom, R.; Haaland, A.; Volden, H. V. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C49-C52. (b) Andersen, R. A.; Blom, R.; Boncella, J. M.; Burns, C. J.; Volden, H. V. *Acta Chem. Scand.* **1987**, A41, 24-35.

<sup>137</sup> Hollis, T. K.; Burdett, J. K.; Bosnich, B. *Organometallics* **1993**, 12, 3385-3386.

En gardant à l'esprit ces résultats, nous avons testé différentes associations fonctionnelle /bases atomiques. Les paramètres géométriques obtenus sont résumés dans le Tableau V-1.

Fonctionnelle	Bases	Cnt-Sr (Å)	Cnt-Sr-Cnt (°)
B3PW91	SDD (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,522	179,9
B3PW91	SDD (Sr) et 6-311++G(d,p) (C, H)	2,524	179,9
B3PW91	SDD + polarisation ( $\zeta = 0,699$ ) (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,519	179,9
B3PW91	SDD + polarisation ( $\zeta = 0,699$ ) (Sr) et 6-31++G(d,p) (C, H)	2,524	177,6
M05	SDD (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,501	152,6
M05-2X	SDD (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,504	148,4
M06	SDD (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,490	144,5
wB97XD	SDD (Sr) et 6-31G(d,p) (C, H)	2,496	146,2
Structure cristallographique		2,501	152,3
Structure en phase gazeuse		-	149

**Tableau V-1.** Paramètres géométriques calculés pour le complexe  $\text{SrCp}^*_2$  en fonction de la fonctionnelle et des bases et comparaison avec les données expérimentales.<sup>133</sup>

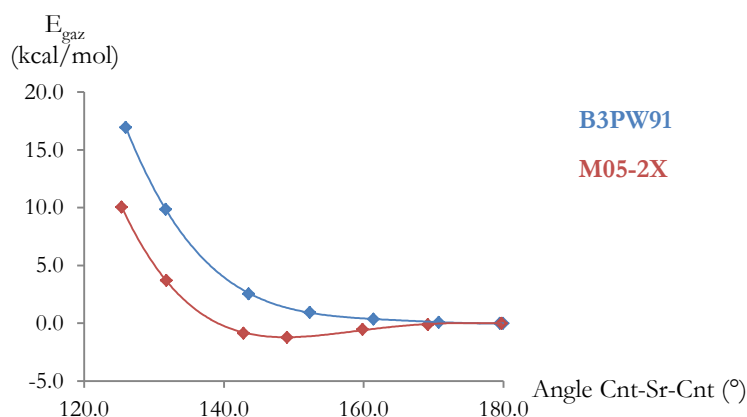
Les quatre premières lignes du tableau regroupent les paramètres géométriques calculés pour le complexe  $\text{SrCp}^*_2$  en augmentant progressivement la taille de la base. D'après nos résultats, l'influence de ce paramètre sur la géométrie est négligeable. Les quatre lignes suivantes présentent les paramètres géométriques calculés en gardant la base initiale et en modifiant la fonctionnelle. Nous avons opté pour des fonctionnelles qui intègrent les effets de dispersion (*cf.* Chapitre 1. II-5) afin de reproduire au mieux l'attraction de van der Waals qui semble exister entre les méthyles des  $\text{Cp}^*$  (*vide supra*). Les résultats que nous avons obtenus sont probants : toutes les structures calculées montrent un angle de courbure proche de celui observé expérimentalement ( $\text{Cnt1-Sr-Cnt2} = 144\text{-}153^\circ$ , à comparer aux valeurs expérimentales de  $152,3^\circ$  à l'état solide et  $149^\circ$  en phase gazeuse).

Nous avons donc décidé d'examiner l'allure de la surface d'énergie potentielle autour de la position d'équilibre. Pour cela, nous avons choisi la fonctionnelle qui conduit à l'angle de courbure le plus proche de celui mesuré en phase gazeuse, à savoir M05-2X. Les résultats obtenus sont présentés en rouge sur la Figure V-3. A titre de comparaison, les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3PW91 sont présentés en bleu sur la Figure V-3.

<sup>133</sup> Timofeeva, T. V.; Lii, J.-H.; Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452-7459.



La surface de potentiel est presque plate entre 140 et 180°, ce qui explique pourquoi la localisation d'un minimum global est délicate. La différence d'énergie entre le complexe coudé (Cnt-Sr-Cnt = 150°) et le complexe linéaire (Cnt-Sr-Cnt = 180°) est de -1,2 kcal/mol avec la fonctionnelle M05-2X et de +0,9 kcal/mol avec la fonctionnelle B3PW91. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle la géométrie coudée est favorisée par des forces dispersives.



**Figure V-3.** Evolution de l'énergie potentielle en fonction de l'angle Cnt-Sr-Cnt (bleu : B3PW91 ; rouge : M05-2X).

Afin de vérifier que les forces dispersives sont les seules à l'origine de la tendance que nous observons, nous avons réoptimisé la géométrie du complexe avec les fonctionnelles B3LYP et B3LYP-D (calculs réalisés avec ADF). L'intérêt de ces fonctionnelles vient du fait qu'elles ne diffèrent que par le terme dispersif. Comme précédemment, le complexe se coude lorsque la dispersion est prise en compte. De plus, la différence d'énergie calculée entre la forme linéaire et la forme coudée est identique à celle calculée avec M05-2X ( $\Delta E = -1,4$  kcal/mol).

L'ensemble de ces résultats est donc en accord avec une influence des interactions van der Waals sur la géométrie coudée du decaméthylstrontocène.

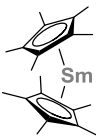
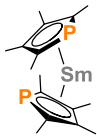
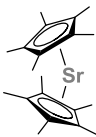
#### V-4. Analyse des Interactions Métal-Ligand

Les paragraphes suivants regroupent les résultats obtenus par différentes méthodes d'analyse de la fonction d'onde (CDA, NPA) ou de la densité électronique (ELF, AIM) pour les complexes suivants :  $\text{SmCp}^*_2$ ,  $\text{SmTmp}_2$  et  $\text{SrCp}^*_2$ . Deux aspects seront commentés en parallèle. D'une part, nous nous attacherons à comparer les deux complexes de samarium entre eux dans l'espoir d'obtenir des informations supplémentaires quant à l'influence du

ligand sur la réactivité redox des complexes résultants. Parallèlement à cela, nous examinerons les différences qui existent entre le complexe de samarium  $\text{SmCp}^*_2$  et son analogue de strontium  $\text{SrCp}^*_2$ .

#### V-4. a) Analyse de la Fonction d'Onde

Dans un premier temps, nous avons analysé la liaison métal-ligand en termes de donation du ligand vers le métal et de rétrodonation du métal vers le ligand. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-2.

			
<b>Donation L → M</b>	0,765	0,800	0,634
<b>Rétrodonation L ← M</b>	0,006	0,007	0,007
<b>Répulsion</b>	-0,156	-0,148	-0,198
<b>Reste</b>	-0,021	-0,021	-0,020

**Tableau V-2.** Analyse CDA des complexes  $\text{SmCp}^*_2$ ,  $\text{SmTmp}_2$  et  $\text{SrCp}^*_2$ .<sup>139</sup>

Quel que soit le complexe considéré, le terme résiduel est faible et confirme la validité du modèle utilisé pour la description de la liaison métal-ligand. De plus, la rétrodonation est négligeable, conformément à ce qui est attendu pour de tels complexes.


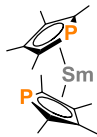
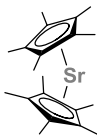
La charge transférée vers le samarium est légèrement supérieure dans le cas du ligand Tmp (0,765 électrons dans  $\text{SmCp}^*_2$  vs 0,800 électrons dans  $\text{SmTmp}_2$ ). Cependant, cet écart est faible et ne nous permet pas d'en tirer des conclusions quant à l'influence de ce ligand sur les propriétés redox du métal. La répulsion est supérieure dans le cas du ligand  $\text{Cp}^*$ , ce qui peut s'expliquer par le fait que la distance samarium-ligand soit plus faible dans ce cas ( $\text{Sm-Cnt} = 2,492 \text{ \AA}$  dans  $\text{SmCp}^*_2$  vs  $\text{Sm-Cnt} = 2,549/2,544 \text{ \AA}$  dans  $\text{SmTmp}_2$ ).

La comparaison entre le samarium et le strontium apporte également des indications intéressantes. La donation est plus importante dans le complexe de samarium (0,765 électrons dans  $\text{SmCp}^*_2$  vs 0,634 électrons dans  $\text{SrCp}^*_2$ ). A l'inverse, la répulsion est supérieure

<sup>139</sup> Programme : CDA 2.2 ([http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/cda\\_g03g09](http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/cda_g03g09)). Référence : Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352-9362.

dans le complexe de strontium (-0,156 électrons dans  $\text{SmCp}^*_2$  vs -0,198 électrons dans  $\text{SrCp}^*_2$ ) alors que ce dernier affiche une distance métal-ligand plus longue que le complexe de samarium ( $\text{Sm-Cnt} = 2,492 \text{ \AA}$  dans  $\text{SmCp}^*_2$  vs  $\text{Sm-Cnt} = 2,534 \text{ \AA}$  dans  $\text{SrCp}^*_2$ ).

Le tableau suivant regroupe les charges calculées sur le métal à l'aide de différents outils d'analyse de population électronique (Mulliken, APT, NPA, Hirshfeld). Les trois premières lignes sont issues de calculs réalisés avec Gaussian (B3PW91 et pseudopotentiel SDD sur le métal) tandis que la dernière provient de calculs réalisés avec ADF (B3LYP et hamiltonien ZORA prenant en compte les effets relativistes scalaires).

			
Charge de Mulliken	0,73	0,66	0,95
Charge APT	1,16	1,18	1,26
Charge NPA	1,41	1,17	1,53
Charge de Hirshfeld	1,69	1,71	1,73

**Tableau V-3.** Charge calculée sur le métal dans les complexes  $\text{SmCp}^*_2$ ,  $\text{SmTmp}_2$  et  $\text{SrCp}^*_2$ .

L'analyse NBO ainsi que l'analyse de Mulliken indiquent que la charge positive est plus importante dans le complexe  $\text{SmCp}^*_2$  que dans le complexe  $\text{SmTmp}_2$ . Cette tendance est en accord avec les résultats de l'analyse CDA précédente (Tmp plus donneur que  $\text{Cp}^*$ ) mais en contradiction avec la différence de réactivité observée expérimentalement entre ces deux complexes. En effet, si le ligand phospholyle est plus donneur, alors le complexe correspondant devrait être plus réducteur que  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$ . Cependant, nous pouvons noter que la même tendance a été observée dans le cas de complexes analogues de fer (II) : une charge NPA de 0,232 sur le fer a été calculée pour le complexe  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  tandis qu'une charge NPA de 0,176 a été obtenue dans le complexe  $\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{P})$ .<sup>140</sup> La méthode utilisée lors de cette étude est similaire à la nôtre (B3LYP et pseudopotentiel Lanl2dz sur le fer – 10 électrons dans le cœur). Il se peut donc que les tendances observées reflètent une inadéquation entre la méthode de calcul et le schéma de partition NBO (mauvaise implémentation sur Gaussian ? problème lié à l'utilisation d'un pseudopotentiel ?).<sup>141</sup>

<sup>140</sup> Bruce, E. D. V.; Rocha, W. R. *Organometallics* **2004**, 23, 5308-5313.

<sup>141</sup> Pour comparaison, les charges partielles NPA obtenues avec notre méthodologie sont 0,299 dans le cas du  $\text{Cp}^*_2\text{Fe}$  et 0,160 dans le cas du  $\text{Tmp}_2\text{Fe}$ . La tendance est donc identique.

Les deux autres méthodes d'analyse conduisent à des charges quasi identiques pour les deux complexes et ne nous permettent pas de conclure quant à une influence du ligand sur l'acidité de Lewis du métal.

Si nous comparons maintenant les résultats obtenus pour les complexes  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SrCp}^*_2$ , nous constatons que la charge sur le strontium est systématiquement plus élevée que celle sur le samarium, ce qui pourrait être en faveur d'une liaison strontium-ligand plus ionique.

#### V-4. b) Décomposition de l'Energie d'Interaction

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature de l'interaction métal-ligand dans ces complexes, nous nous sommes tournés vers une analyse énergétique de la liaison. Pour cela, nous avons réalisé une découpe d'énergie EDA sur nos trois complexes en prenant comme référence le métal  $\text{M}^{2+}$  et les deux ligands  $\text{L}^-$  (les ligands ont été considérés séparément). Les résultats obtenus après l'analyse sont présentés dans les deux tableaux suivants (Tableau V-4 et Tableau V-5). Ces calculs ont été effectués avec ADF (B3LYP et hamiltonien ZORA prenant en compte les effets relativistes scalaires).

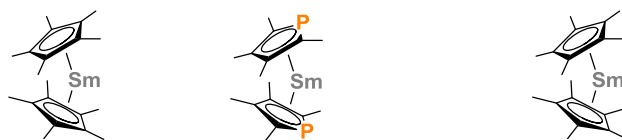
Le Tableau V-4 regroupe les résultats obtenus pour les deux complexes de samarium  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmp}_2$ . Contre toute attente, l'énergie d'interaction électrostatique est inférieure à l'énergie d'origine orbitale. Ainsi, il existe une contribution non négligeable des orbitales à la stabilisation énergétique apportée par la coordination des ligands  $\text{Cp}^*$  et  $\text{Tmp}$ . Ces valeurs nous permettent d'extraire un pourcentage de covalence associé à l'interaction samarium-ligand. Pour cela, il suffit de faire le rapport entre l'énergie résultant des interactions orbitales et la somme des contributions attractives ( $E_{orb} + E_{elec}$ ). Le pourcentage de covalence que nous obtenons est de **53,4** pour  $\text{SmCp}^*_2$  et **54,1** pour  $\text{SmTmp}_2$ . Ces pourcentages sont bien supérieurs à nos prévisions. A titre de comparaison, nous obtenons, dans les mêmes conditions, un pourcentage de covalence de **48,4** pour le ferrocène et de **50,8** pour le decaméthylferrocène. Notons à ce propos que ces valeurs se comparent très bien à la littérature, puisque Frenking décrit un pourcentage de covalence de **48,7** pour le ferrocène.<sup>142</sup>

Le ligand ne semble pas influencer le pourcentage de covalence puisque la différence entre  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmp}_2$  n'est que de 0,7%. En revanche, l'énergie totale d'interaction est plus faible dans le complexe  $\text{SmTmp}_2$  et chaque contribution énergétique se trouve réduite. Nous

---

<sup>142</sup> Méthodologie BP86/TZP : Lein, M.; Frunzke, J.; Timoshkin, A.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4155–4163.

observons en particulier une diminution du terme répulsif, en accord avec les résultats CDA précédents (cf. Tableau V-2). Cette tendance est à nouveau associée à une élongation de la liaison samarium-ligand ( $\text{Sm-Cnt} = 2,538 \text{ \AA}$  dans  $\text{SmCp}_2^*$  *vs*  $\text{Sm-Cnt} = 2,613 \text{ \AA}$  dans  $\text{SmTmp}_2$ ), celle-ci pouvant en être la cause ou la conséquence.



Méthode	B3LYP/TZ2P//B3LYP/DZ		B3LYP/TZ2P//B3PW91 /SDD/6-31G(d,p)
Fragments	$\text{Sm}^{2+} + 2 \times \text{L}^-$	$\text{Sm}^{2+} + 2 \times \text{L}^-$	$\text{Sm}^{2+} + 2 \times \text{L}^-$
Angle L-M-L (°)	155	170	152
Distance L-M (Å)	2,538	2,613	2,492
Répulsion Pauli	116,9	107,1	133,3
Electrostatique	-430,8	-412,1	-437,0
Interaction Orbitalaire	-494,4	-484,8	-502,7
Energie Totale	-808,3	-789,7	-806,5
% Covalence	<b>53,4</b>	<b>54,1</b>	<b>53,5</b>

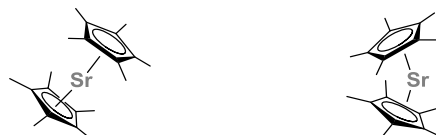
**Tableau V-4.** Analyse EDA de  $\text{SmCp}_2^*$  et  $\text{SmTmp}_2$  (kcal/mol). % *Covalence* =  $\frac{E_{orb}}{(E_{orb} + E_{elec})}$ .

Par ailleurs, nous avons effectué la même analyse sur le complexe  $\text{SmCp}_2^*$  sans réoptimisation préalable ADF (Tableau V-4, colonne 3). La différence de géométrie a une influence sur les valeurs de chaque contribution mais pas sur le pourcentage de covalence de la liaison (**53,5** sans réoptimisation *vs* **53,4** avec réoptimisation).

Le Tableau V-5 regroupe les résultats de l'analyse EDA obtenus pour le complexe de strontium  $\text{SrCp}_2^*$ . Comme il a été mentionné plus haut, nous avons rencontré des difficultés lors de l'optimisation de géométrie de ce complexe. Pour cette raison, l'analyse EDA a été réalisée sur la géométrie linéaire (Tableau V-5, colonne 1) et sur la géométrie coudée obtenue avec B3LYP-D (Tableau V-5, colonne 2). Comme dans le cas du samarium, nous constatons que la géométrie a très peu d'influence sur les résultats de la décomposition d'énergie. En particulier, chaque contribution varie légèrement mais le pourcentage de covalence ne change pas (**23,7** sans réoptimisation *vs* **24,5** avec réoptimisation).

Si nous comparons maintenant les résultats obtenus pour le complexe de strontium réoptimisé à l'aide de B3LYP-D (Tableau V-5, colonne 2) aux valeurs trouvées pour le

complexe analogue de samarium (Tableau V-4, colonne 1), nous nous apercevons que la principale différence se situe au niveau des interactions orbitales (-132,8 kcal/mol dans  $\text{SrCp}^*_2$  vs -494,4 kcal/mol  $\text{SmCp}^*_2$ ). Les autres contributions à l'énergie d'interaction métal-ligand (électrostatique et répulsion de Pauli) sont également affectées, mais dans une moindre mesure. La faible contribution orbitale observée pour le complexe de strontium conduit à un pourcentage de covalence très inférieur à celui calculé pour le samarium (24,5 pour  $\text{SrCp}^*_2$  vs 53,4 pour  $\text{SmCp}^*_2$ ).



Méthode	B3LYP/TZ2P// B3PW91/SDD/6-31G(d,p)	B3LYP/TZ2P // B3LYP-D/TZ2P
Fragments	$\text{Sr}^{2+} + 2 \times \text{L}^-$	$\text{Sr}^{2+} + 2 \times \text{L}^-$
Angle L-M-L (°)	180	150
Distance L-M (Å)	2,522	2,534
Répulsion Pauli	94,4	93,5
Electrostatique	-416,4	-408,8
Interaction Orbitale	-129,2	-132,8
Energie Totale	-451,2	-448,1
% Covalence	23,7	24,5

**Tableau V-5.** Analyse EDA de  $\text{SrCp}^*_2$  (kcal/mol). % Covalence =  $\frac{E_{orb}}{(E_{orb}+E_{elec})}$ .


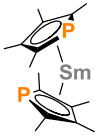
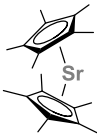
Les résultats décrits sont en faveur d'une liaison moins ionique dans le complexe de samarium (II) que dans le complexe de strontium (II).

#### V-4. c) Analyse Topologique de la Densité Electronique

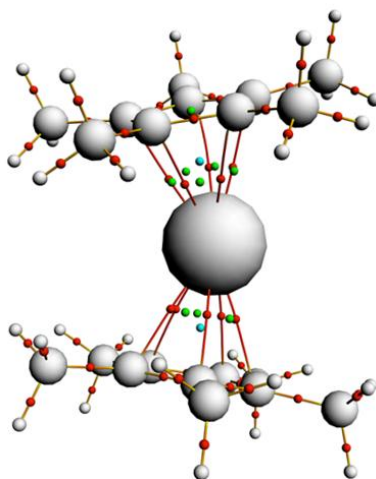
Partant de ce constat, nous avons décidé d'examiner ces complexes à l'aide de méthodes basées sur l'analyse topologique de la densité électronique. Dans un premier temps, l'analyse AIM a été utilisée pour localiser les points critiques de liaison et étudier leurs propriétés intrinsèques. Dans un second temps, nous nous sommes tournés vers l'analyse ELF, dont les résultats viennent compléter ceux de l'analyse AIM.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau V-6. L'analyse AIM révèle l'existence de points critiques de liaison entre le samarium et les ligands  $\text{Cp}^*$  et Tmp. Dans le cas du

complexe  $\text{SmCp}^*_2$ , un chemin de liaison est identifié entre le samarium et chaque carbone des cycles  $\text{Cp}^*$  (dix points critiques de liaison). Des points critiques de cycle et de cage, signes d'une délocalisation  $\pi$  dans l'espace, sont également localisés (Figure V-4) et renforcent le caractère partiellement covalent de l'interaction samarium-ligand.

			
<b>N</b>	10	7	3
<b><math>\rho</math> (<math>\Sigma \rho</math>)</b>	0,016 (0,163)	0,015 (0,104)	0,014 (0,040)
<b><math>\Delta\rho</math></b>	0,052	0,042	0,044
<b>Charge de Bader</b>	1,44	1,46	1,52
<b><math>\Sigma V(M, C)</math></b>	<b>5,00</b>	<b>4,41</b>	<b>0,00</b>

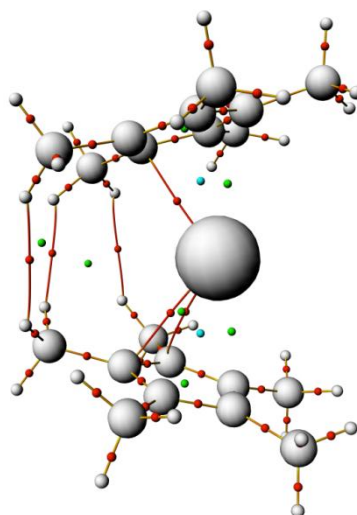
**Tableau V-6.** Analyses ELF et AIM des complexes  $\text{SmCp}^*_2$ ,  $\text{SmTmP}_2$  et  $\text{SrCp}^*_2$  (N est le nombre de points critiques de liaison M-L,  $\rho$  est la densité à ces points critiques,  $\Sigma \rho$  est la somme des densités aux N points critiques,  $\Delta\rho$  est le laplacien moyen de la densité aux points critiques,  $\Sigma V(M, C)$  est le nombre d'électrons situés dans des bassins disynaptiques (M,C)).



**Figure V-4.** Représentation AIM du complexe  $\text{SmCp}^*_2$  (points rouges : points critiques de liaison, point vert : points critiques de cycle, points critiques de cage).

La situation est différente dans le cas du complexe de strontium. L'analyse AIM ne localise plus que trois points critiques de liaison entre le métal et les ligands, contre dix pour le complexe analogue de samarium (Tableau V-6, colonne 3). Par ailleurs, des points critiques de liaison sont localisés entre les méthyles des deux ligands, illustrant les interactions de van

der Waals (Figure V-5). Nous ne pouvons exclure que ces points critiques de liaison soient un artefact lié à une surestimation des forces dispersives par la fonctionnelle B3LYP-D (le cas échéant, il est probable que les trois points critiques de liaison localisés entre le strontium et les ligands le soient également).



**Figure V-5.** Représentation AIM du complexe  $\text{SrCp}^*_2$  (points rouges : points critiques de liaison, point vert : points critiques de cycle, points critiques de cage).

L'analyse des points critiques de liaison révèle une densité électronique faible (0,016 pour  $\text{SmCp}^*_2$ , 0,015 pour  $\text{SmTmp}_2$  et 0,014 pour  $\text{SrCp}^*_2$ ) associée à un laplacien très légèrement positif (0,052 pour  $\text{SmCp}^*_2$ , 0,042 pour  $\text{SmTmp}_2$  et 0,044 pour  $\text{SrCp}^*_2$ ). A ce stade, l'interprétation des données AIM est délicate puisqu'elles décrivent une situation intermédiaire, ni totalement ionique ni, bien entendu, totalement covalente. En réalité, cette difficulté est commune à tous les systèmes organométalliques et plus généralement aux liaisons fortement polarisées. La différence d'électronégativité entre les atomes participant à la liaison engendre une proximité entre le point critique de liaison et le noyau de l'atome le plus électropositif qui fausse les valeurs du laplacien de la densité en ce point.<sup>143</sup> Cette difficulté est bien connue et c'est la raison pour laquelle nous avons combiné les résultats AIM avec ceux de l'analyse ELF.

---

<sup>143</sup> Partie IV, Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules, From Solid State to DNA and Drug Design*, Wiley VCH, 2006.



Néanmoins, nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux obtenus par Kaltsoyannis pour des complexes analogues d'actinides (III) et (IV).<sup>144</sup> Les études qu'il décrit portent sur les systèmes suivants :  $\text{AnCp}_3$  ( $\text{An} = \text{Th-Cm}$ ),  $\text{AnCp}_4$  ( $\text{An} = \text{Th-Cm}$ ) et  $\text{AnCl}_4$  ( $\text{An} = \text{Th, Cm}$ ). La densité électronique aux points critiques de liaison métal-ligand varie entre 0,027 et 0,040 en fonction de l'actinide considéré et de son degré d'oxydation tandis que le laplacien de la densité en ces points varie entre 0,079 et 0,117. Kaltsoyannis note par ailleurs que ces valeurs sont plus faibles dans le cas des complexes d'actinide (IV) et en conclut que ces derniers sont plus ioniques que leurs analogues trivalents. Dans son premier article, il compare ses données aux valeurs obtenues pour les complexes  $\text{FeCp}_2$ ,  $\text{LaCp}_3$  et  $\text{LaCl}_3$ .<sup>144a</sup> Les valeurs qu'il obtient pour les deux premiers complexes sont tout à fait équivalentes à celles mentionnées pour la série  $\text{AnCp}_4$  ( $\rho = 0,033$  et  $\Delta\rho = 0,080$  pour  $\text{FeCp}_2$ ;  $\rho = 0,031$  et  $\Delta\rho = 0,090$  pour  $\text{LaCp}_3$ ). Nous ne reviendrons pas ici sur les complexes chlorés car ils ne sont pas directement comparables à nos systèmes.

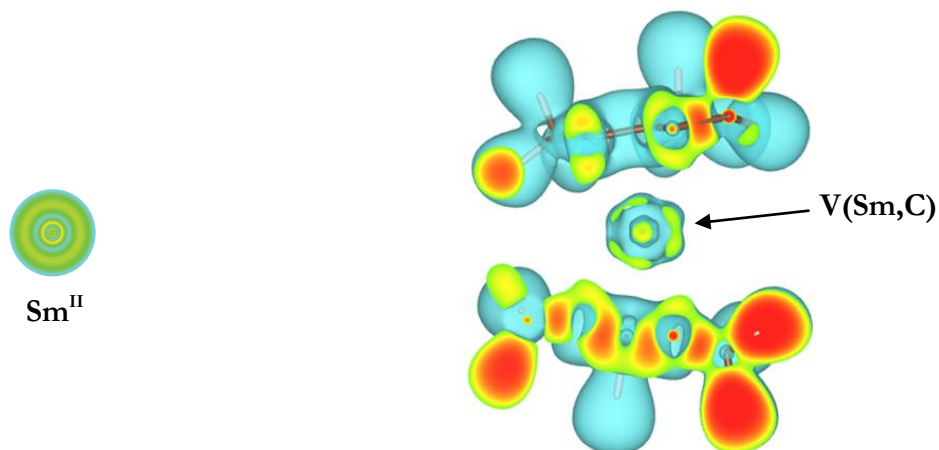
Les analyses AIM décrites par Kaltsoyannis ne mettent en évidence aucune différence entre le ferrocène, le complexe de lanthane (III) et les complexes d'actinides. Les valeurs qu'il présente sont légèrement supérieures aux nôtres, mais cela est probablement lié à la différence de fonctionnelle (B3LYP dans notre cas, PBE pour Kaltsoyannis). Quoi qu'il en soit, les résultats de Kaltsoyannis montrent que l'approche AIM ne permet pas de distinguer les interactions présentes dans un complexe organométallique de celles présentes dans un complexe organolanthanidique.

Afin d'obtenir des informations complémentaires, nous nous sommes donc tournés vers l'analyse de la fonction ELF. Dans le cas des complexes de samarium, celle-ci indique la présence de bassins disynaptiques partagés entre le métal et les ligands dont la population électronique totale est de 5 pour  $\text{SmCp}_2^*$  et de 4,41 pour  $\text{SmTnp}_2$  (Tableau V-6 et Figure V-6). La présence de nombreux points critiques de liaison pour ces complexes (analyse AIM) associée à l'existence de bassins disynaptiques reliant le samarium aux ligands (analyse ELF) soutient l'idée d'une contribution covalente non négligeable à l'interaction métal-ligand. Cette conclusion est en accord avec les résultats EDA (cf. Tableau V-4). A titre de comparaison, notons qu'une étude systématique de la liaison  $\text{Ln-X}$  dans une série de complexes trihalogénés ( $\text{Ln} = \text{La, Gd, Lu}$  et  $\text{X} = \text{F et Cl}$ ) a permis d'établir l'absence de bassin de liaison

---

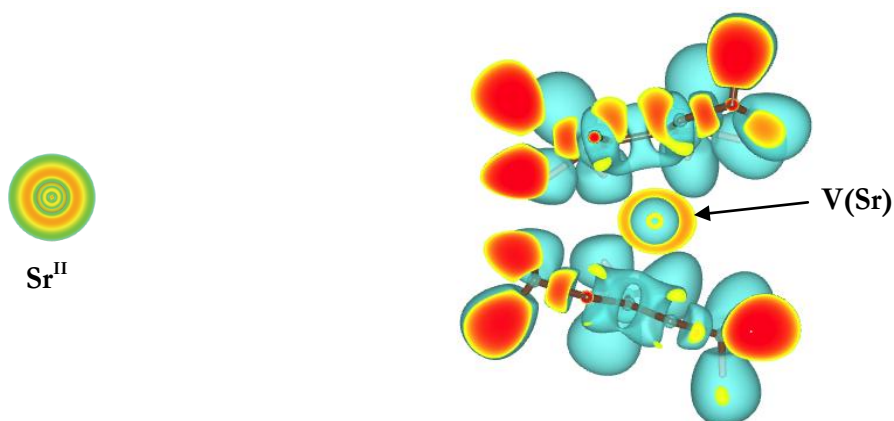
<sup>144</sup> (a) Tassell, M. J.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6719-6725. (b) Kirker, I.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 124-131.

dans ces complexes.<sup>123</sup> Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que, contrairement au ferrocène pour lequel les bassins de liaisons ont été localisés sur les ligands,<sup>145</sup> l'analyse ELF de nos complexes de samarium localise ces bassins près du noyau métallique.



**Figure V-6.** Représentation des domaines de localisation sous forme d'isosurface ELF pour le cation  $\text{Sm}^{2+}$  isolé et pour  $\text{SmCp}^*_2$  (isosurface  $\text{ELF}=0,25$  coupée en vertical).

Enfin, l'analyse ELF indique l'absence de bassin disynaptique entre le métal et le ligand dans le cas du complexe de strontium  $\text{SrCp}^*_2$  (Tableau V-6 et Figure V-7). Ceci nous permet de conclure à une interaction métal-ligand essentiellement ionique dans ce cas, en accord avec les résultats EDA précédents (*cf.* Tableau V-5).



**Figure V-7.** Représentation des domaines de localisation sous forme d'isosurface ELF pour le cation  $\text{Sr}^{2+}$  isolé et pour  $\text{SrCp}^*_2$  (isosurface  $\text{ELF}=0,25$  coupée en vertical).

<sup>145</sup> Frison, G.; Mathey, F.; Sevin, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5653-5659.

## **V-5. Conclusion**

Nous avons examiné en détail l'interaction métal-ligand présente dans deux complexes de samarium (II), à savoir  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmp}_2$ . Les résultats obtenus ont été comparés au complexe analogue de strontium (II)  $\text{SrCp}^*_2$ . Plusieurs méthodes d'analyse de la liaison ont été utilisées en parallèle. La décomposition de l'énergie d'interaction met en évidence une contribution covalente importante dans les complexes de samarium mais négligeable dans le complexe de strontium. L'analyse topologique de la densité électronique indique la présence de nombreux points critiques de liaison entre le samarium et les ligands (analyse AIM) associée à l'existence de bassins de liaison (analyse ELF) et nous permet de conclure à un caractère partiellement covalent de la liaison métal-ligand dans les complexes de samarium. Dans ce cas du strontium, les points critiques de liaison sont peu nombreux (analyse AIM) et ne sont associés à aucun bassin de liaison (analyse ELF), ce qui est parfaitement en accord avec un caractère purement ionique de la liaison strontium-ligand.

Ces résultats soutiennent l'hypothèse selon laquelle la nature de l'interaction lanthanide-ligand peut être influencée par le degré d'oxydation du métal. En effet, si celle-ci est principalement ionique dans le cas des complexes de lanthanide (III), nos travaux montrent qu'elle ne peut être considérée comme telle dans le cas des complexes de lanthanide (II).

Une étude préliminaire des orbitales moléculaires des complexes  $\text{SmCp}^*_2$  et  $\text{SmTmp}_2$  nous a permis d'interpréter la différence de réactivité redox de ces derniers comme la conséquence d'une déstabilisation moindre des orbitales atomiques du cation métallique à l'approche des ligands Tmp. Ceci pourrait être en lien avec une meilleure stabilisation de la charge négative due à la présence d'un atome de phosphore dans le cycle phospholyle.

Au cours de cette étude, nous avons également pu mettre en évidence une influence importante des forces de van der Waals sur la géométrie coudée du decaméthylstrontocène.

## VI- Perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre mettent en avant une influence stérique et électronique des ligands sur la réactivité redox de complexes de lanthanide (II). Cette influence a été observée expérimentalement (*via* le couplage réducteur de la pyridine) et reproduite par des calculs DFT (B3W91 et pseudopotentiel « petit cœur » sur le lanthanide).

Ces résultats nous ont amenés à étudier en détail la nature de la liaison lanthanide (II) - ligand. Une comparaison entre le complexe de samarium  $\text{SmCp}^*_2$  et son analogue de strontium  $\text{SrCp}^*_2$  nous a permis de mettre en évidence une contribution covalente importante à la liaison samarium-ligand.

Une perspective naturelle de ce travail serait d'examiner l'évolution du potentiel redox des complexes de samarium divalent en fonction des ligands. Lors d'essais préliminaires réalisés au laboratoire, nous nous sommes heurtés à des difficultés expérimentales liées à l'instabilité de ces espèces. Néanmoins, une telle étude apporterait des informations essentielles sur le rôle joué par les ligands. Une étude très récente de Boucekkine et Ephritikhine démontre l'existence d'une corrélation parfaite entre le potentiel redox mesuré expérimentalement et l'affinité électronique calculée par DFT pour une série de complexes d'uranium portant des ligands de type cyclopentadiényle et phospholyle.<sup>146</sup> Cette corrélation permet aux auteurs de prédire le potentiel d'oxydation du complexe  $\text{Cp}^*_3\text{UCl}$  (-2,11 V *vs*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). La différence de potentiel entre ce complexe et son analogue  $\text{Tmp}_3\text{UCl}$  peut ainsi être évaluée à 496 mV.<sup>147</sup> Cette valeur est étonnamment proche de la différence qui existe entre le potentiel d'oxydation du decaméthyleferrocène et celui de son analogue  $\text{FeTmp}_2$  ( $\Delta E^{\text{ox}} = 470$  mV, *vide supra*). Ceci semble indiquer que l'influence du ligand sur le potentiel d'oxydation du complexe est indépendante de la nature de la liaison métal-ligand (du moins, dans la mesure où les propriétés stériques de ces ligands sont comparables). Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il serait intéressant de savoir où se situent nos complexes de samarium (II) par rapport aux données précédentes. De plus, nous pourrions envisager de nous inspirer des travaux de Boucekkine pour concevoir de nouveaux ligands adaptés à un potentiel redox particulier, afin, par exemple, de stabiliser des espèces originales telles que le complexe théorique **XXI-PC**.

---

<sup>146</sup> Elkechai, A.; Mani, Y.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6943-6952.

<sup>147</sup> Les potentiels redox de  $\text{Tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$  sont, respectivement, -1,83 et -1,49 *vs*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  : Gradoz, P.; Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 107-118.



**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**







## PARTIE EXPERIMENTALE

---

**General Procedures.** All reactions were performed under an inert atmosphere with purified dry, deoxygenated solvents by using vacuum line, Schlenk and glovebox techniques.  $\text{SmTmp}_2$  and  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$  were prepared as previously described.<sup>1,2</sup> Acridine was commercially available and used without further purification. Elemental analyses were performed at the Science Centre, London Metropolitan University, London (UK). NMR spectra were recorded with Bruker Avance 300 (300MHz for  $^1\text{H}$ , 75.5MHz for  $^{13}\text{C}$ , 125.5MHz for  $^{31}\text{P}$ ). Abbreviations: s. (singlet), d. (doublet), t. (triplet), br. s. (broad singlet)

**$[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})_2\text{Sm}]_2[\mu\text{-(NC}_{13}\text{H}_9\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{N})]$ , **53**.** Toluene (10 mL) was condensed onto a stirred mixture of acridine (84 mg, 0.47 mmol) and  $[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})_2\text{Sm}]$  (200 mg, 0.47 mmol) at  $-78^\circ\text{C}$ . This mixture was allowed to warm to room temperature and, after 1h of stirring, the dark brown solution was evaporated and the resulting solid was washed with pentane and dried under vacuum to yield **53** as a brown solid (134 mg, 46%). Crystals of **53** suitable for X-ray diffraction were grown from a saturated toluene solution in the glovebox at room temperature. NMR (293K)  $^1\text{H}$  (300 MHz, benzene- $d_6$ ):  $\delta$  8.60 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$ , =CH), 7.67 (s, 2H, -CH), 6.83 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$ , =CH), 3.00 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$ , =CH), 1.61 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.02 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.00 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), -19.23 (br. s.,  $w^{1/2}$  45Hz, 4H, =CH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.5 MHz, benzene- $d_6$ ):  $\delta$  134.78 (s, =CH), 127.83 (s, =CH), 117.67 (s, =CH), 58.46 (s, -CH), 25.95 (br. s.,  $w^{1/2}$  15Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.32 (br. s.,  $w^{1/2}$  15Hz,  $\text{CH}_3$ ), 20.24 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.16 (s,  $\text{CH}_3$ ), the quaternary carbons and one =CH were not observed;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz, benzene- $d_6$ ):  $\delta$  46.75 (br. s.,  $w^{1/2}$  80Hz), 43.24 (br. s.,  $w^{1/2}$  80Hz). Anal. Calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{P}_4\text{Sm}_2$  (1215.77): C, 57.30; H, 5.47; N, 2.30. Found: C, 57.14; H, 5.39; N, 2.21.

**X-ray Experimental Data.** Crystals for X-ray analysis were obtained as described above. The crystals were manipulated in the drybox and mounted on a fiberglass needle. Data

---

<sup>1</sup> Nief, F.; Mathey, F. *Synlett* **1991**, 10, 745-746.

<sup>2</sup> Evans, W. J.; Grate, J. W.; Choi, H. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 941-946.

collection was performed on a Nonius Kappa CCD diffractometer with CCD area detector. Other details are in Table 1.

Compound	<b>53</b>
Molecular formula	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Sm
Molecular weight	586.84
Crystal habit	Block, black
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.14
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.991(1)
<i>b</i> (Å)	14.022(1)
<i>c</i> (Å)	17.523(1)
$\beta$ (°)	99.068(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2666.8(3)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.462
<i>F</i> (000)	1184
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	2.337
Maximum $\theta$	27.44
Reflections measured	19643
Unique data	6050
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0341
Reflections used	5148
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0897
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0364
GoF	1.123

**Table 1.** Crystal data and data collection parameters for compound **1**.